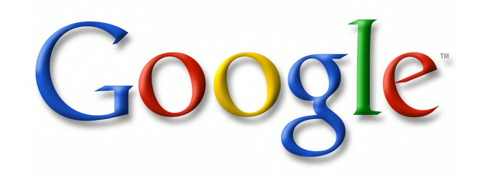
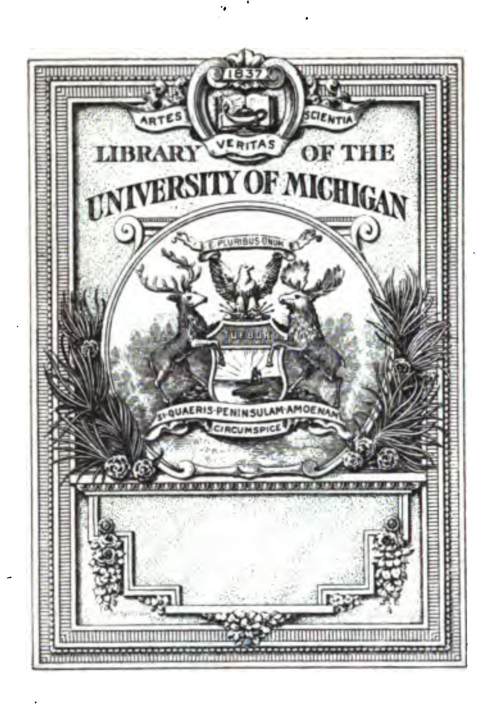



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Journal
für
Chemie und Physik

in Verbindung

mit

J. J. Bernhardi, J. Berzelius, G. Bischof, J. W. Döbereiner, J. N. Fuchs, C. J. Th. v. Grotthuſs, J. P. Heinrich, C. W. F. Kastner, W. A. Lampadius, H. F. Link, J. L. G. Meinecke, H. C. Oerstedt, C. H. Pfaff, R. L. Ruhland, T. J. Seebeck, H. Steffens, F. Stromeyer, A. Vogel, F. Wurzer,

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger.

XXIV. Band.
Mit 3 Kupfertafeln.

Nürnberg
in der Schrag'schen Buchhandlung.
1818.

Inhaltsanzeige
des vier und zwanzigsten Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Biographische Skizze
über
Henry Cavendish *).

Heinrich Cavendish wurde geboren am 10. October 1731 zu London. Sein Vater war Lord *Carl Cavendish*, ein jüngerer Bruder der Familie von *Devonshire*, eines der ältesten Häuser in England. Bei seines Vaters Lebzeiten wurde er sehr eingeschränkt gehalten: sein Vater setzte ihm jährlich 500 Pfund Sterling aus, und versah ihn überdieſs mit Pferd und Wagen. So lebte er viele Jahre lang und besonders in diesem Zeitraum war es, wo er sich jenen sparsamen Sinn und jene auffallenden Eigenheiten seines Charakters aneignete, welche ihn in der Folge so sehr auszeichneten. Nach seines Vaters Tode fiel ihm ein sehr bedeutendes Vermögen zu, und eine Tante, die später starb, vermehrte es noch durch ein recht artiges Vermächtniſs. Wegen seines sparsamen Lebens verbrauchte er nur den kleinern Theil seines jährlichen Einkommens, und daher kam es, daſs sich sein Vermögen ohne sein Zuthun so sehr vermehrte, daſs es sich nach seinem Tode nahe an 1,300,000 Pf. Sterl. belief, und

*) Von *Thom. Thomson* in dessen Annals of Philosophy. Januar 1815. Bd. 1. S. 5. mitgetheilt; übersetzt aus dem Englischen vom Dr. *Bischof*.

er der gröfste Eigenthümer in der englischen Bank war. Einstmals vermehrte sich sein Geld in den Händen seiner Wechsler bis zu der Summe von 70,000 Pf. Sterl. Diese Herren sandten, da sie es nicht für schicklich hielten, eine so grofse Summe in ihren Händen zu behalten, einen aus ihrer Mitte zu ihm, um zu fragen, wie er es damit gehalten haben wolle. Dieser Mann trug ihm mit der nöthigen Vorsicht, die sein besonderer Charakter erforderte, die Frage vor, ob es wohl nicht gut seyn würde, das Geld auszuleihen. *Cavendish* antwortete trocken: „Sie können es ausleihen, wenn's Ihnen beliebt" und verliefs das Zimmer.

Cavendish kam fast nie in eine andere Gesellschaft als in die seiner wissenschaftlichen Freunde. Er fehlte niemals bei dem wöchentlichen Mittagsmahl des Clubs der Royal Society in dem Gasthofe zur Krone und Anker. Wenn er bei diesen Mahlzeiten zufällig neben solche zu sitzen kam, die ihm angenehm waren: so sprach er oft sehr viel; allein zu andern Zeiten war er ganz still. Die Zusammenkünfte am Sonntag-Abends bei Sir *Joseph Banks* liefs er nie unbesucht. Er hatte ein Haus in London, welches er blofs ein- oder zweimal in der Woche zu bestimmten Zeiten besuchte, ohne dafs er jemals mit den Bedienten ein Wort sprach. Hier befand sich eine treffliche Bibliothek, zu welcher er allen Freunden der Literatur den freiesten und unbeschränktesten Zutritt gestattete. Er selbst wohnte in einem Hause zu Clapham Common, wo er äufserst selten Besuche annahm. Sein Verwandter, Lord *Georg Cavendish*, dem er durch seinen letzten Willen den gröfsten Theil seines Vermö-

gens hinterliefs, besuchte ihn blofs einmal des Jahrs, und dieser Besuch dauerte kaum zehn oder zwölf Minuten.

Er war etwas zurückhaltend und schüchtern, bis zu einem an Krankheit gränzenden Grade. Er konnte nicht dulden, dafs irgend Jemand bei ihm eingeführt, noch er auf irgend eine Weise als ein merkwürdiger Mann gepriesen wurde. Einstens stand er bei Sir *Joseph Banks* in einem vollen Zimmer, und unterhielt sich mit *Hatchett*, als Dr. *Ingenhousz*, der ein sehr umständlicher Mann war, einen Fremden aus Oestereich ihn förmlich vorstellte. Dr. *Ingenhousz*, der die Titel und Eigenschaften seines Freundes nach der Reihe aufzählte, sagte, dafs derselbe nicht ohne Schüchternheit einem so tiefen und allgemein anerkannten und berühmten Naturforscher, wie *Cavendish*, sich nähere. Als *Ingenhousz* ausgesprochen hatte, fuhr der Fremde aus Oestereich fort, und versicherte ihm, dafs er blofs in der Absicht nach London gekommen sey, eine der gröfsten Zierden des Zeitalters und einen der ausgezeichnetsten Naturforscher, die je gelebt haben, zu sehen und zu sprechen. *Cavendish*, der auf alle diese hochfliegende Worte nicht eine Sylbe erwiederte, schlug verschämt und verwirrt seine Augen nieder, und sobald als er sich Platz machen konnte, schofs er mit aller Geschwindigkeit fort, eilte seinem Wagen zu und liefs sich geradezu nach Hause führen.

Cavendish starb am 4. Febr. 1810, 78 Jahre 4 Monate und 6 Tage alt. Sein Aeufseres war nicht einnehmend. Er war etwas mehr als von mittlerer Gröfse, sein Körper war mehr dick und sein Hals

etwas kurz. Er stotterte ein wenig im Sprechen, welches ihm ein linkisches Ansehen gab. Seine Gesichtsbildung war nicht sehr ausgezeichnet, und verrieth nicht die tiefen Geistesfähigkeiten, welche er besafs, was wohl von der gänzlichen Abwesenheit aller heftigen Leidenschaften herrühren möchte. Seine Erziehung scheint sehr vortreflich gewesen zu seyn. Er war ein treflicher Mathematiker, ein tiefer Elektriker und ein scharfsinniger und genialer Chemiker. Er wagte niemals eine Meinung über einen Gegenstand laut werden zu lassen, den er nicht bis auf den Grund erfafst hatte. Zuerst trat er öffentlich als Chemiker auf, nachher als Elektriker. Das Ganze seiner literarischen Arbeiten besteht aus 17 Abhandlungen, welche in den Philosophical Transactions enthalten sind, und wovon jede nur wenige Seiten einnimmt; aber voll der wichtigsten Entdeckungen und tiefsten Untersuchungen ist. Von diesen Abhandlungen sind zehn chemischen Inhalts, zwei handeln von Elektricität, zwei von Meteorologie und drei beziehen sich auf Astronomie. Wir wollen sie in eben der Ordnung betrachten, wie wir sie hier aufgezählt haben.

I. Chemische Abhandlungen.

Cavendish erste Abhandlung erschien im Jahr 1766, als er 35 Jahre alt war. Sie war betitelt: Experiments on Factitious Air *) und begründete einen sehr bedeutenden Fortschritt in der chemi-

*) *Experimente mit erkünstelter (künstlicher) Luft* aus Phil. Tr. Vol. LVI. im N. Hamburger Magazin B. XII. S. 387.
Buchf.

schen Wissenschaft. Dr. *Hales* hatte dargethan, dafs sich *Luft* aus einer grofsen Anzahl von Körpern unter besonderen Umständen entbindet; niemals vermuthete er aber, dafs irgend eine der erhaltenen Luftarten von der *gemeinen Luft* verschieden sey; denn diese war überhaupt stets als eine elementare Substanz betrachtet worden, worauf man jede elastische Flüssigkeit bezog. Dr. *Black* zeigte, dafs Kalkspath und die milden Alkalien von gebranntem Kalke und den ätzenden Alkalien darinnen verschieden seyen, dafs jene eine Quantität Luft enthalten, welche mit dem Kalk und den alkalischen Körpern chemisch verbunden ist. Er nannte diese Luft *fixe Luft*, und obgleich er ihre Eigenschaften nicht untersuchte, so glaubte er doch aus den angestellten Beobachtungen schliefsen zu können, dafs sie nicht von derselben Beschaffenheit wie die gemeine sey. *Cavendish* that in seiner Abhandlung dar, dafs es zwei Luftarten giebt, welche sich in ihren Eigenschaften völlig verschieden zeigen von der gemeinen Luft. Diese beiden Luftarten seyen die *brennbare Luft* und *die fixe Luft*. Er führte gleichfalls eine dritte Luftart an: nämlich die, welche sich entwickelt, wenn Metalle in Salpetersäure aufgelöst werden. Er zeigte, dafs sie von den andern Luftarten verschieden sey, obgleich er keine besonderen Untersuchungen über ihre Eigenschaften anstellte.

Die brennbare Luft (nun unter dem Namen *Wasserstoffgas* bekannt) erhielt er durch Auflösung des Eisens, Zinks oder Zinns in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. Eisen gab ohngefähr $\frac{1}{22}$ seines Gewichts brennbare Luft, Zink ohngefähr $\frac{1}{23}$ bis

$\frac{1}{24}$ seines Gewichts und Zinn ohngefähr $\frac{1}{44}$ seines Gewicht. Die Eigenschaften der entbundenen Luft waren dieselben, welches von den drei Metallen er anwandte, und gleichviel ob sie in Schwefel- oder Salzsäure aufgelöst wurden. Wenn die Schwefelsäure concentrirt war, so löste sich das Eisen und das Zink in ihr mit Schwierigkeit und bloſs mit Hülfe der Wärme auf; die sich entwickelnde Luft war nicht brennbar, sondern bestand aus schwefliger Säure. Diese Thatsachen führten *Cavendish* zu dem Schlusse, daſs die brennbare in dem ersten Falle sich entbindende Luft aus dem unveränderten Phlogiston der Metalle bestünde, die schweflige Säure aber aus demselben Phlogiston, mit einem Antheile Säure verbunden, der sie ihrer Brennbarkeit beraubte. Er fand das specifische Gewicht seiner brennbaren Luft ohngefähr 11mal kleiner als das der gemeinen Luft. Diese Bestimmung entfernt sich etwas von der Wahrheit; aber wahrscheinlich rührt der Fehler von dem in der Luft aufgelöstem Wasser her, das nach *Cavendish's* Schätzung $\frac{1}{9}$ des Gewichts der Luft beträgt. Er untersuchte die Brennbarkeit der brennbaren Luft, indem er sie in verschiedenen Verhältnissen zu gemeiner Luft setzte, wobei er fand, daſs sie mit der gröſsten Heftigkeit explodire, wenn sie mit mehr als gleichviel gemeiner Luft vermischt wurde.

Wenn er Kupfer in Salzsäure durch Hülfe der Wärme auflöste, kam keine brennbare Luft zum Vorschein; aber eine Luft, welche ihre Elasticität verlor, wenn sie mit Wasser in Berührung kam. Diese Luft, deren Natur *Cavendish* nicht untersuchte, war salzsaures Gas, und ihre Eigenschaften sind bald hierauf von Dr. *Priestley* entdeckt worden.

Die fixe Luft (jetzt unter dem Namen *kohlensaures Gas* bekannt), mit welcher *Cavendish* seine Untersuchungen anstellte, wurde durch Auflösen des Marmors in Salzsäure erhalten. Er fand, dafs sie über Quecksilber lange Zeit aufbewahrt werden könne, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, dafs sie aber allmählig von kaltem Wasser verschluckt werde, und dafs 100 Maafstheile Wasser, von 55° Wärme, 103,8 Maafstheile fixe Luft absorbiren. Die verschluckte Luft wurde dagegen völlig wieder ausgeschieden, wenn man das Wasser der Siedhitze aussetzte, oder eine Zeit lang in einem offenen Gefäfse stehen liefs. Alkohol (das spec. Gewicht desselben ist nicht angeführt) löste $2\frac{1}{4}$ Raumtheile dieser Luft, und Olivenöl ohngefähr $\frac{3}{5}$ davon auf. Das spec. Gew. der fixen Luft fand er 1,57, das der gemeinen = 1 gesetzt. Fixe Luft fand er unfähig zur Unterhaltung des Brennens; und gemeine Luft, wenn sie mit ihr vermischt ist, unterhält das Brennen viel kürzere Zeit als wenn sie rein ist. Eine kleine Wachskerze brennt 80″ in einem Recipienten, welcher 180 Unzenmaafs hält, wenn er blofs mit gemeiner Luft gefüllt ist. Dieselbe Kerze brennt 51″ in demselben Recipienten, wenn er mit einem Gemisch aus 1 Theil fixer Luft und 19 gemeiner Luft gefüllt wurde. Wenn die fixe Luft $\frac{3}{40}$ des ganzen Gemisches betrug, so brannte die Kerze 23″. Wenn die fixe Luft $\frac{1}{10}$ des Ganzen war, so brannte sie 11″. Wenn die fixe Luft endlich $\frac{6}{55}$ des Ganzen betrug, so ging die Kerze sogleich aus.

Cavendish meinte, dafs die Natur der aus dem Marmor entbundenen fixen Luft etwas verschieden

sey; oder dafs die elastische entwickelte Flüssigkeit aus zwei Luftarten bestehe, eine, welche verschluckbarer durchs Wasser ist als die andere. Er schlofs dieses aus dem Umstande, dafs, nachdem eine Auflösung von Kali einer Quantität fixer Luft eine Zeit lang ausgesetzt worden, sie aufhöre mehr zu verschlucken; dafs aber, wenn man den übrigbleibenden Theil Luft entfernte, und neue fixe Luft an die Stelle brachte, die Absorption sogleich wieder anfange. Allein *Dalton* erklärte lange nachher diese anomale Erscheinung auf eine befriedigende Weise, indem er zeigte, dafs die Verschluckbarkeit der fixen Luft durch Wasser im Verhältnisse mit ihrer Reinheit stehe, und dafs sie, mit einer grofsen Quantität gemeiner Luft oder einem andern im Wasser nicht auflöslichen Gase vermischt aufhöre merklich verschluckbar zu seyn.

Cavendish bestimmte die Quantität der im Marmor, im kohlensauren Ammoniak, in gemeiner Perlasche und im kohlensauren Kali enthaltenen fixen Luft. Aber ungeachtet der grofsen Genauigkeit, womit seine Versuche angestellt wurden, haben diese Bestimmungen vergleichungsweise geringen Werth; denn in jenem kindlichen Zeitalter der chemischen Wissenschaft konnten nicht die nöthigen Vorsichtsregeln angewandt werden, jene Salze im Zustande der Reinheit zu erhalten. Das Folgende enthält die Resultate von *Cavendish's* Versuchen:

1000	Gran	Marmor enthielten	408	Gr. fixe Luft
1000	—	kohlens. Ammoniak	533	
1000	—	Perlasche	284	
1000	—	kohlensaures Kali	423	

Kohlensaures Kali wurde zuerst im krystallinischen Zustande erhalten von Dr. *Black*. *Cavendish* stellte es dar, indem er durch eine Auflösung von Perlasche so lange fixe Luft verschlucken liefs bis Krystalle niederfielen. Er untersuchte die Eigenschaften dieser Krystalle. Sie wurden nicht verändert, indem er sie der Luft aussetzte, zerflossen nicht, und lösten sich in ohngefähr 4 Theilen ihres Gewichts kalten Wassers auf.

Dr. *M'Bride* hatte schon behauptet, dafs vegetabilische und animalische Substanzen in der Faulnifs und in der Gährung fixe Luft geben. *Cavendish* fand durch einen Versuch, dafs Zucker, wenn er im Wasser aufgelöst und der Gährung ausgesetzt wird, $\frac{57}{100}$ seines Gewichts fixe Luft entwickele, welche ganz die Eigenschaften der aus dem Marmor erhaltenen besitzt. Während der Gährung wurde keine Luft verschluckt, weder die gemeine Luft noch die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit erlitt irgend eine Veränderung. Aepfelsaft gohr viel stärker als Zucker; aber die Erscheinungen waren die nämlichen, und die entbundene fixe Luft betrug $\frac{381}{1000}$ am Gewichte des festen Aepfelextracts. Fleischbrühe und rohes Fleisch gaben brennbare Luft während ihrer Fäulnifs; die erstere in viel gröfserer Quantität als das letztere. Die Luft ist, wie aus *Cavendish*-Versuchen hervorging, die nämliche wie das brennbare Gas aus Zink; aber ihr specif. Gewicht fand er ein wenig gröfser.

Mineralwasser haben zu allen Zeiten die Aufmerksamkeit der Aerzte wegen ihrer besonderen Eigenschaften, und ihrer Heilkräfte auf sich gezogen. Kaum hatte die chemische Wissenschaft nun

einige Fortschritte gemacht, so wurden Versuche angestellt, um auszumitteln, woher die besondern Eigenschaften dieser Wasser rühren und um die Bestandtheile, aus welchen sie zusammengesetzt sind, zu bestimmen. Einige geringe Versuche zur Analyse dieser Wasser wurden von *Boyle* unternommen. *Du Clos* bemühte sich eine Analyse der Mineralwasser anzustellen, und *Hiärne* machte eine Anzahl von Versuchen über die Mineralwasser von Schweden bekannt. Obgleich diese Untersuchungen unvollkommen und ungenau waren, so führten sie doch zur Kenntniſs mehrerer Thatsachen hinsichtlich der Mineralwasser, welche die Chemiker zu erklären nicht im Stande waren. Eine derselben, und die nicht am wenigsten schwierige, war die Existenz einer beträchtlichen Quantität von Kalkerde in einigen Mineralwassern, die sich beim Sieden des Wassers niederschlug. Niemand konnte begreifen, durch welches Mittel diese unauflösliche Substanz (*kohlensaure Kalkerde*) in Auflösung erhalten, noch warum sie beim Sieden des Wassers niedergeschlagen wurde. Um hierüber ins Reine zu kommen, stellte *Cavendish* Versuche mit dem Rathbone-place Wasser an, die im Jahr 1767 (Phil. Transact. Vol. 57. p. 92.) bekannt gemacht wurden, und als die erste öffentlich bekannt gewordene, mit ziemlicher Genauigkeit angestellte Analyse eines Mineralwassers betrachtet werden kann. Alle vorhergehenden Untersuchungen dieser Art, wenn man sie mit der von *Cavendish* vergleicht, verschwinden in Nichts. Das Rathbone-place Wasser wurde zu jener Zeit durch eine Pumpe gefördert, und versah in der Nachbarschaft die Straſsen von London mit Wasser. *Ca-*

vendish fand, dafs sich beim Sieden eine Quantität erdiger Materie niederschlug, die vornämlich aus Kalk und ein wenig Magnesia bestand. Er zeigte, dafs diese Erden durch fixe Luft in Auflösung gehalten wurden, welche wie er fernerhin durch Versuche bewies, Kalk und Magnesia aufgelöst halten kann, wenn sie im Ueberschufs vorhanden ist. Aufser diesen kohlensauren Erden enthielt das Rathbone-place Wasser ein wenig flüchtiges Alkali, etwas schwefelsauren Kalk, etwas Kochsalz und ein wenig schwefelsaure Magnesia. *Cavendish* untersuchte gleichfalls ein anderes Pumpwasser von London, und zeigte, dafs es Kalk durch Kohlensäure aufgelöst hielt.

Dr. *Priestley* entdeckte in einer ziemlich frühen Periode seiner chemischen Laufbahn, dafs wenn Salpetergas mit gemeiner Luft über Wasser zusammentritt, eine Verminderung des Luftvolums Statt findet; dafs dieselbe dann noch gröfser ist, wenn Sauerstoffgas statt gemeiner Luft angewandt wird, und dafs ferner die Verminderung im Verhältnifs stehe zur Quantität des vorhandenen Sauerstoffgases in dem mit Salpetergas vermischten Gas. Diese Entdeckung führte ihn darauf, das Salpetergas als ein Mittel anzuwenden, die Quantität des in gemeiner Luft enthaltenen Sauerstoffs zu bestimmen. Verschiedene Instrumente wurden ausgedacht, die Mischung der Gase und die Messung der Gasverminderung zu erleichtern. Da man erkannte, dafs die Güte der Luft oder ihre Fähigkeit, das Verbrennen und das thierische Leben zu unterhalten, herrühre von dem Verhältnisse des Sauerstoffs, der in ihr enthalten ist: so wurden diese Instrumente

mit dem Namen Eudiometer bezeichnet. Der beste unter ihnen ist von dem Abbé *Fontana* angegeben worden, der auch gewöhnlich mit dem Namen *Fontana's Eudiometer* bezeichnet wird. Die Naturforscher haben bei Untersuchung der Luft vermittelst dieses Instruments zu verschiedenen Jahreszeiten und an verschiedenen Orten beträchtliche Verschiedenheiten in der Verminderung des Luftvolums gefunden. Hieraus folgerten sie, dass das Verhältniss des Sauerstoffs veränderlich sey, und schrieben die Heilsamkeit oder Schädlichkeit besonderer Orte dieser Veränderlichkeit zu. *Cavendish* untersuchte diesen wichtigen Punct mit seinem gewöhnlichen ausdauernden Fleisse und seiner scharfen Beurtheilungskraft. Er behauptete, dass die scheinbaren Abweichungen der Ungenauigkeit in Anstellung des Versuchs zuzuschreiben seyen, und dass, wenn mit der nöthigen Vorsicht zu Werke gegangen wird, das Verhältniss des Sauerstoffs in der Luft an allen Orten und zu allen Jahreszeiten unveränderlich befunden werden würde. Er bestimmte auch durch einen genauen Versuch, dass die Luft ein Gemisch aus ziemlich nahe 21 Raumtheilen Sauerstoff und 79 Stickgas ist (Phil. Transact. 1783. Vol. 73. p. 106.).

In früheren Zeiten waren die Naturforscher der Meinung, dass es zum Wesen des Quecksilbers gehöre, flüssig zu seyn, und dass kein Kältegrad es zum Gefrieren bringen könne. Professor *Braun's* zufällige Entdeckung, dass es wahrscheinlich durch Kälte wie andere Flüssigkeiten gefriere, wurde anfangs bezweifelt; und wenn sie auch durch unumstössliche Versuche bestätigt wurde, so schloss man

doch aus den Beobachtungen der Petersburger Naturforscher, daſs das Gefrierpunct erst mehrere hundert Grade unter Null sey. Es wurde ein Gegenstand von der gröſsten Wichtigkeit, das genaue Gefrierpunct dieses Metalls durch genaue Versuche zu bestimmen. Dieses geschah zu Hudson's Bay von *Hutchins*, der eine Reihe Vorschriften, die ihm durch *Cavendish* gegeben wurden, befolgte. Aus diesen Versuchen folgerte *Cavendish*, daſs das Gefrierpunct des Quecksilbers sehr nahe 39° unter Null nach *Fahrenheit's* Scale ist (Phil. Transact. 1783. Vol. 73. p. 303.).

Diese Experimente zogen natürlich die Aufmerksamkeit von *Cavendish* auf die Erscheinungen beim Gefrieren, auf die Wirkung frierender Gemische, und auf das Gefrieren der Säuren. Er forderte deshalb *M'Nab*, der in der Nachbarschaft von Hudson's Bay wohnte, auf, die erforderlichen Versuche anzustellen. Und er gab über diese Gegenstände sorgfältig ausgearbeitete und wichtige Abhandlungen (Phil. Trans. 1786. Vol. 76. p. 241. und 1788. Vol. 78. p. 166.) *) heraus. Er erklärte die Erscheinungen des Gefrierens ganz der Theorie des Dr. *Black* gemäſs, bloſs mit Ausnahme der Hypothese, daſs die Wärme von der Gegenwart eines besondern Stoffs herrühre; er fand es weit wahrscheinlicher, sie mit *Newton* der schnellen innern

*) Eine Nachricht von den Versuchen, welche *John M'Nab* zu Henley Hanse in der Hudson's Bay angestellt hat, findet sich in *Crell's Beitr. zur Erweiterung der Chem.* 1787. II. 279.; auch in *Gren's* Journ. d. Physik 1790. I. 115. *Bf.*

Bewegung der Theilchen des erwärmten Körpers zuzuschreiben. Die Wärme des Wassers fand er zu 150°. Die Beobachtungen über das Gefrieren der Salpeter- und Schwefelsäure sind sehr interessant, aber keines Auszugs fähig. Er zeigte, dafs ihre Gefrierpuncte nach ihrer Stärke sehr beträchtlich verschieden seyen, und leitete daraus Tafeln ab, welche das Gefrierpunct der Säuren von verschiedenen Graden der Stärke anzeigen. Diese Abhandlungen bieten einen sehr grofsen Gewinn für die Wissenschaft dar, und vielleicht den am besten begründeten Theil der Wärmetheorie, wie sie gegenwärtig von Chemikern gelehret wird.

Aber die trefflichsten und schätzbarsten unter *Cavendish's* chemischen Versuchen wurden in zwei Abhandlungen, betitelt: *Experiments on Air*, mitgetheilt. Die erste findet sich in den Philosopical Transactions vom J. 1784. (Vol. 74. p. 119.) *) und die zweite in den Transactions vom J. 1785. (Vol. 75. p. 372.). Der Gegenstand dieser Versuche war, zu bestimmen, was während der *Phlogistisirung der Luft*, so wie sie zu jener Zeit genannt wurde, Statt findet: nämlich die Veränderung, welche Luft erleidet, wenn Metalle in Berührung mit ihr calcinirt werden, wenn Schwefel oder Phosphor in ihr verbrennt, oder überhaupt, wenn verschiedene ähnliche Processe in ihr vor sich gehen. Er zeigte zuvörderst, dafs nur dann Kohlensäure erzeugt werde,

*) Uebersetzt in *Crell's* chem. Annal. 1786. I. 324. *Versuche über die Luft, und das daraus erfolgende Wasser*; vergl. ebend. 1785. I. 99. *Ueber die Zerlegung der phlogistischen Luft.* *Bschf.*

wenn irgend ein thierischer oder vegetabilischer Stoff vorhanden ist, ferner, daſs wenn Wasserstoffgas in Berührung mit Luft oder mit Sauerstoffgas verbrennt, es sich mit diesem verbindet und Wasser erzeugt; daſs Salpetergas durch Verbindung mit dem Sauerstoff der Atmosphäre salpetrige Säure erzeugt; und daſs endlich, wenn Sauerstoff- und Stickgas in dem erforderlichen Verhältnisse zusammengebracht werden und electrische Funken durch die Mischung schlagen, sie sich verbinden und Salpetersäure erzeugen. Die erste dieser Meinung veranlaſste einen Streit zwischen *Cavendish* und *Kirwan*, der behauptet hatte, daſs Kohlensäure allemal entstehe, wenn Luft phlogistisirt wird. Zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand finden sich in den Philosophical Transactions von *Kirwan* (Phil. Trans. 1784. Vol. 74. p. 154. und 178.), und eine von *Cavendish* (ebend. p. 170.); welche beide merkwürdige Beispiele von der besondern Eigenthümlichkeit beider Schriftsteller sind. Alle Beweisgründe von *Kirwan* sind auf Versuche anderer gegründet: er beurkundet eine groſse Belesenheit und ein treues Gedächtniſs; aber er trifft keine Auswahl unter den Chemikern, auf deren Autorität er seine Meinung gründet. *Cavendish* hingegen führt niemals eine einzige Meinung an, welche er nicht selbst durch ein Experiment begründet hat, und niemals erlaubt er sich weiter zu gehen als seine Experimente zulassen. Was nicht durch unverwerfliche Versuche genau bestimmt ist, das stellt er bloſs als eine Vermuthung auf, auf welche er wenig Gewicht legt.

In der ersten dieser vorzüglichen Abhandlungen stellte *Cavendish* eine Vergleichung zwischen

dem phlogistischen und antiphlogistischen System an: er zeigte, dafs jedes derselben die Erscheinungen der Chemie auf eine befriedigende Weise zu erklären im Stande sey, dafs man daher unmöglich die Wahrheit beider darthun könne, er führte übrigens die Beweggründe an, nach welchen er das phlogistische System dem andern vorzog, und welche die französischen Chemiker nicht widerlegen konnten und davon keine Notiz zu nehmen klug genug waren. Nichts kann einen auffallenderen Beweis abgeben von dem Einflusse der Mode in der Wissenschaft, und von der unverantwortlichen Uebereilung, mit welcher Meinungen von Philosophen verworfen oder ergriffen werden, als die gänzliche Unachtsamkeit, welche die chemische Welt dieser bewundernswürdigen Abhandlung schenkte. Hätte *Kirwan* die Meinungen von *Cavendish* angenommen, als er die Vertheidigung des Phlogistons unternahm, statt den seichten Versuchen ungenauer Chemiker Glauben zu schenken: so würde er niemals gezwungen worden seyn, seinen französischen Gegnern nachzugeben, und das antiphlogistische System würde niemals Grund gewonnen haben.

Diefs waren die chemischen Abhandlungen *Cavendish's*. Sie enthielten fünf merkwürdige Entdeckungen: jede von ihnen trägt das Gepräge der Vollendung. Sie sind: 1) die Natur und Eigenschaften des Wasserstoffgases, 2) das Auflösungsmittel des Kalks im Wasser, wenn der Kalk durchs Sieden niedergeschlagen wird, 3) das genaue Verhältnifs der Bestandtheile der atmosphärischen Luft, und die Thatsache, dafs diese Bestandtheile niemals merklich variiren, 4) die Zusammensetzung des

Wasser, 5) die Zusammensetzung der Salpetersäure. Hier ist noch hinzuzusetzen, dafs *Cavendish* der erste war, welcher zeigte, dafs Kali eine stärkere Verwandtschaft zu den Säuren habe als Natron. Seine Versuche über diesen Gegenstand findet man in einer Abhandlung über Mineralwasser, welche bekannt wurde in den Philosophical Transactions durch Dr. *Donald Monro*.

II. Electrische Abhandlungen.

Ueber Electricität gab *Cavendish* nur zwei Abhandlungen heraus; aber vielleicht sind sie die ausgearbeitetsten unter allen seinen Forschungen. Seine erste Abhandlung ist betitelt: *ein Versuch einige der vorzüglichsten Erscheinungen in der Electricität vermittelst eines elastischen Fluidums zu erklären* (Phil. Trans. 1771. Vol. 61. p. 584.).

Diese Abhandlung ist sehr lang, und enthält eine sehr vollständige mathematische Theorie der Electricität, hergeleitet von der Hypothese, dafs ein electrisches Fluidum existire, dessen Theilchen einander abstofsen, aber durch jeden andern Stoff gezogen werden mit einer Kraft im umgekehrten Verhältnifs der Cuben der Entfernung. Diese Abhandlung ist keines Auszugs fähig; aber sie verdient das sorgfältige Studium eines jeden Electrikers. *Aepinus* nahm zu derselben Zeit die nämliche Hypothese an, und gab über denselben Gegenstand eine Schrift heraus, welche schätzenswerthe Belehrungen enthält; aber er verfolgte den Gegenstand nicht so weit wie *Cavendish*. Diese Abhandlung nimmt aufser ihrem Werthe in philosophischer Hinsicht die Aufmerksamkeit der Mathema-

ker wegen ihrer schönen Darstellungsgabe, Einfachheit und Kürze der Beweise in Anspruch. Die einzige andere electrische Abhandlung von *Cavendish* besteht in einer Reihe von Versuchen, welche zur Absicht hatten, den durch den Zitteral mitgetheilten Stofs zu erklären, und zu zeigen, dafs er mit den bekannten Eigenschaften des electrischen Fluidums übereinstimme (Phil. Trans. 1776. Vol. 66. p. 196.). Diese Abhandlung zeigt von dem Schärfblicke und dem ausdauernden Fleifse, welche alles, was aus den Händen *Cavendish* kommt, auszeichnen. Er erreichte ganz seinen Zweck in der Untersuchung dieses Gegenstandes; obgleich die Entdeckung der Galvanischen Säule neues Licht über die Natur des Organs, durch welches der Zitteral jene merkwürdige Wirkung hervorbringt, verbreitet hat.

III. Meteorologische Abhandlungen.

Der von *Cavendish* geschriebenen meteorologischen Abhandlungen sind blofs zwei, und vielleicht sollte man im strengen Sinne ihnen nicht die Benennung meteorologisch beilegen. Die erste von diesen enthält eine Nachricht von den meteorologischen Instrumenten, welche in dem Hause der Royal Society gebraucht wurden (Phil. Trans. 1776. Vol. 66. p. 375.). Sie sind das Thermometer, Barometer, Regenmaafs (Hyetometer), Windmesser (Anemometer), Hygrometer, verschiedene Compasse, und eine Inclinationsnadel. Wichtige Beobachtungen und Unterweisungen werden mitgetheilt in Beziehung auf die eigenthümliche Art der Construction und des Gebrauchs des Thermometers, des Declination- und Inclinationcompasses. *Caven-*

dish. zweite meteorologische Abhandlung enthält eine Berechnung eines merkwürdigen Lichtbogens, der am 23. Febr. 1784. gesehen wurde. Er zeigt, daſs dessen Höhe nicht weniger als 52 Meilen (statute miles) und nicht mehr als 71 betragen konnte (Phil. Trans. 1790. Vol. 80. p. 101).

Aus der Schreibart und der Reihe von Beobachtungen eines Berichtes einer Commission von der Royal Society, über die beste Methode, die festen Puncte am Thermometer zu bestimmen, und über die nöthigen Vorsichtsmaaſsregeln bei Anstellung von Versuchen mit diesem Instrumente (Philosoph. Trans. 1777. Vol. 67. p. 816.) kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit schlieſsen, daſs *Cavendish* der Verfasser hievon gewesen sey; da dieses aber nicht völlig gewiſs ist, so haben wir ihn auch nicht unter seinen Abhandlungen aufgeführt.

IV. Astronomische Abhandlungen.

Die astronomischen Abhandlungen belaufen sich auf drei; sie beurkunden denselben Scharfblick und unermüdeten Fleiſs, wie seine Abhandlungen in den andern Gebieten der Wissenschaft. Die erste von ihnen ist über das Civiljahr der Hindus und dessen Eintheilungen, nebst einer Nachricht von drei Hindus Kalendern, welche *Carl Wilkins*, *Esq.* zugehören (Phil. Trans. 1792. Vol. 82. p. 583.). Die zweite Abhandlung ist ein Brief an *Mendoza y Rios*, enthaltend eine neue Regel zur Längenbestimmung durch Monds-Beobachtungen (Philos. Trans. 1797. Vol. 87. p. 43.). *Cavendish's* dritte astronomische, und zugleich auch seine letzte Abhandlung, enthält eine Nachricht von einer Reihe von Versuchen, welche

zur Bestimmung der Dichtigkeit der Erde angestellt wurden, indem die Attraction kleiner Quantitäten von Materie merkbar gemacht wurde (Phil. Trans. 1798. Vol. 88. p. 469.). Der Apparat war eigentlich von *John Mitchel* ausgedacht; aber er wurde neu umgeändert und im hohen Grade verbessert von *Cavendish*. Das Resultat dieser Experimente war, daſs die mittlere Dichtigkeit der Erde nicht mehr als $\frac{1}{14}$ von 5,48 abweichen, das ist, daſs sie nicht geringer als 5,09 und nicht gröſser als 5,87 seyn kann. Die Versuche des Dr. *Maskelyne* an dem Schehallion *), wenn sie durch die letzten Beobachtungen von *Playfair* corrigirt werden, geben die Dichtigkeit der Erde 4,867. Diese beiden Reihen von Beobachtungen verglichen, würden uns zu der Vermuthung führen, daſs die mittlere Dichtigkeit der Erde nicht viel von 5 abweicht.

---

*) Bekanntlich ein Berg in Schottland, an welchem *Maskelyne* durch Beobachtungen und Messungen das System der Gravition bestätigt hat. *Bischof.*

Abhandlung

über

das Iridium und Osmium, die sich in dem unauflöslichen Rückstande des mit Salpetersalzsäure behandelten Platinerzes finden.

von

VAUQUELIN.

Aus dem Franz. *) übersetzt vom Dr. *Bischof.*

§. 1.

Das Geschichtliche.

Obgleich die drei Abhandlungen, welche wir, *Fourcroy* und ich **), über den unauflöslichen Rückstand des durch Säuren behandelten Platinerzes mitgetheilt haben, wenig zu wünschen übrigen liessen, was die vorzüglichsten Eigenschaften der darinnen enthaltenen Metalle betrifft, und auch *Tennant* ***),

*) Annales de Chimie T. LXXXIX. p. 150 fg. Diese Abhandlung schliesst sich eigentlich an die Bd. XII. S. 265. [illegible] *Bschf.*

**) S. *Gehlen's* neues allgem. Journ. d. Ch. Bd. II. S. 269. Bd. III. S. 262. und *Gehlen's* Journal für Chem. und Phys. II. 672. *Bschf.*

***) S. ebend. Bd. V. S. 166. *Bschf.*

der ihn nach uns untersuchte, in dieser Rücksicht unsere Kenntnisse nicht vermehrte: so habe ich gleichwohl, indem ich mit gröſseren Quantitäten arbeitete, als wir damals anwenden konnten, und indem ich die Versuche noch mehr vervielfältigte, das Vergnügen gehabt, einige neue Eigenschaften in diesen Metallen zu entdecken, einige in unsern Abhandlungen geäuſserte Muthmaſsungen zu bestätigen, und zuweilen auch einige Irrthümer, die sich eingeschlichen haben, zu berichtigen.

Ich habe mich hauptsächlich bemüht, einfache Processe aufzusuchen, um die benannten Metalle im Zustande der vollkommenen Reinheit zu erhalten; denn da man keins von diesen in diesem Zustande hat darstellen können, so hat man jedem gewisse Eigenschaften beigelegt, welche nur seiner Verbindung mit andern Stoffen zukommen.

Endlich habe ich, wie ich glaube, unwiderruflich das Daseyn der beiden Metalle, mit welchen uns *Tennant* bekannt machte, bestätigt, und welche wir, *Fourcroy* und ich, für Modificationen einer einzigen Art gehalten hatten.

§. 2.

Analytischer Proceſs.

Das, was die Analyse des schwarzen Pulvers des Platinerzes so verwickelt und schwierig macht, ist die groſse Anzahl von Substanzen, welche es enthält. Damit man die Reihe der Operationen leicht verfolgen kann, welche man anzustellen veranlaſst worden ist, so halte ich es für nöthig, diese Stoffe anzuzeigen.

Das schwarze Pulver enthält Chrom, Osmium, Iridium, Titan, Eisen, Sand und selbst ein wenig Thonerde.

50 Grammen des schwarzen Pulvers wohl pulverisirt, mit 100 Gr. salpetersaurem Kali vermengt, wurden in eine Porcellanretorte gebracht, an welche ich ein Rohr befestigte, welches in Kalkwasser ging; es wurde stufenweise Hitze gegeben, bis sich kein Gas mehr entband.

Wirkungen.

Die erste Wirkung ist eine Entbindung von Gas, das wahrscheinlich Sauerstoff- und Stickgas ist; die zweite, ein leichter Niederschlag und eine gelbe Farbe in dem Kalkwasser, durch welches das Gas streicht; die dritte, eine große Anzahl von kleinen weißen Krystallen in Nadeln, in dem Rohre, welches das Gas in das Kalkwasser leitet; die vierte, das Verschwinden des in dem Kalkwasser entstandenen Niederschlags und der gelben Farbe dieser Flüssigkeit; die fünfte endlich, die Verschwindung der in der Röhre enthaltenen Krystalle. Von diesem Zeitpuncte an, bis dahin, wo sich kein Gas mehr entbindet, tritt weiter keine Veränderung ein.

§. 3.

Untersuchung der Producte der vorhergehenden Operation, und Erklärung der Erscheinungen.

1) Das Kalkwasser, in welches das Gas strömte, war sauer geworden; es verbreitete einen starken Geruch nach Osmium: auch Galläpfeltinctur (noix de galles) brachte auf der Stelle eine blaue

Farbe von starker Intensität hervor. Dieses beweist, dafs die Krystalle, welche sich in dem Rohre zu Anfang der Operation gebildet hatten, Osmiumoxyd waren, und dafs diese Krystalle bis in das Kalkwasser geführt wurden durch das heifse Gas, welches beständig durchstrich.

2) Die gelbe Farbe, welche das Kalkwasser zu Anfang der Operation annahm, wurde durch seine Verbindung mit dem Osmium erzeugt, welches die mitentbundene Salpetersäure zerstört hat.

3) Das Wasser, welches ich in die Retorte zur Verdünnung der Masse hineingofs, wurde sehr dunkel rothbraun gefärbt. Diese Flüssigkeit hatte keinen Osmiumgeruch, wie die, welche man von dem Rückstande des mit Kali geschmolzenen Platin erhält; hieraus könnte man vermuthen, dafs dieses Metall sich vollkommen verflüchtigt hätte, aber es ist dieses nicht der Fall, wie man weiter unten sehen wird.

4) Wenn man durch Salpetersäure das vorschlagende in der Lauge des Rückstandes enthaltene Kali[1] sättigt: so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, welcher aus Iridium, Titan, Eisen, Thonerde und bisweilen aus ein wenig Chromoxyd besteht. Die Flüssigkeit nimmt alsdann eine gelbe Farbe von chromsauren Kali an, und verbreitet einen starken Geruch nach Osmium, ein Beweis, dafs dieses Metall durch das Kali gebunden wird.

§. 4.

Sättigung und Destillation der alkalischen Flüssigkeit (§. 3.).

1. Wenn das schwarze Pulver dem Kali weder Osmium noch Chrom mehr mittheilt, so behandle

man die vereinigten kalischen Laugen auf folgende Art: 1) man sättige nach und nach das überschüssige Kali durch Salpetersäure, hüte sich aber, dafs der Sättigungspunct nicht viel überschritten wird, damit nicht von dem Niederschlage etwas wieder aufgelöst werde. Es wird ein flockiger Niederschlag entstehen von einer bouteillengrünen Farbe, enthaltend die oben §. 3. angeführten Stoffe, und die Flüssigkeit, welche zuvor eine rothe Orangefarbe hatte, nimmt eine rein gelbe an.

2) Die gelbe geseihete Flüssigkeit enthält alsdann nur noch chromsaures Kali und Osmiumoxyd; um diese zu scheiden, setzt man ein wenig Salpetersäure der Flüssigkeit zu, wodurch die Verbindung des Kali mit dem Osmiumoxyd zersetzt wird, hierauf destillirt man, bis kein Osmium mehr übergeht, welches leicht zu erkennen ist, wenn man von Zeit zu Zeit das Destillat abnimmt, bis es keinen Geruch mehr hat. Es ist durchaus nothwendig, um nichts von dem Osmiumoxyd, welches sehr flüchtig ist, zu verlieren, das Destillat in einer in Eis oder wenigstens in kaltes Wasser (das man oft erneuern mufs) gesetzten Flasche zu sammeln.

Die Flüssigkeit, welche man erhält, ist klar wie Wasser, aber sie unterscheidet sich davon sehr wohl durch den starken Geruch, und durch ihren metallischen Geschmack.

Man bemerkt bisweilen während dieser Destillation, dafs sich am Halse der Retorte und selbst an der innern Fläche des Ballons, eine schwarze Materie erzeugt, die von einer gewissen Seite betrachtet einen Kupferglanz von sich giebt, und sich

in Gestalt kleiner glänzender Flitterchen durch das herumgeschüttelte Wasser losmacht. Wir werden unten auf diese Materie wieder zurückkommen.

§. 5.

Fällung des Osmiums.

Wenn man das Osmium von seiner wässrigen Auflösung absondern will, so setzt man ein wenig Salzsäure zu, und stellt eine Platte von reinem Zink hinein: wenn die Quantität der Salzsäure ziemlich groſs ist, so bemerkt man eine blaue Substanz, welche sich von der Oberfläche des Zinks in Gestalt von Wolken losmacht, und welche, je nachdem sie sich in der Flüssigkeit verbreitet, sich auflösend, ihr eine Purpurfarbe mittheilt; aber wenn die Quantität der Salzsäure bis zu einem gewissen Grad vermindert wird, so nimmt die Flüssigkeit eine prächtige blaue Indigfarbe an; endlich sondert sich die blaue Farbe der Flüssigkeit ab in Gestalt von Flocken, welche, wenn sie sich vereinigen, schwarz scheinen, und die Flüssigkeit ist alsdann weiſs wie Wasser.

Es kann geschehen, daſs die Quantität der hinzugegossenen Salzsäure nicht hinreicht, um die vollkommene Fällung des Osmiums zu bewirken; man erkennt dieses, wenn das Aufbrausen eher aufhört als die Flüssigkeit ihre Farbe und ihren Geruch verloren hat. Man muſs alsdann eine kleine Quantität davon hinzugieſsen, um ein gelindes Aufbrausen zu unterhalten, und dadurch zu verhindern, daſs das Osmium sich nicht auf das Zink auflege, von welchem es nachher sehr schwer mechanisch abzusondern seyn würde.

Wenn das Osmium sich gehörig niedergesetzt hat, so decantirt man versichtig die Flüssigkeit mit Hülfe eines Hebers (pipette); und giefst zu verschiedenen Malen Wasser auf das Metall, um es wohl auszuwaschen: es ist sogar zuträglich, beim ersten wiederholten Auswaschen das Wasser mit etwas Schwefelsäure zu säuren, um die allenfallsigen Zinktheilchen aufzulösen.

So ausgewaschen ist das Osmium rein; es ist nur noch nöthig, dasselbe in einer gelinden Wärme zu trocknen, und es hierauf in verschlossenen Gefäfsen aufzubewahren.

§. 6.

Scheidung der Chromsäure vom Rückstande der Destillation des Osmiums.

Das Chrom und das Osmium befinden sich in derselben Flüssigkeit aufgelöst, aber das eine ist feuerbeständig und das andere flüchtig; wir haben daher, wie wir oben gesehen haben, an der Wärme ein Mittel, beide von einander zu scheiden; es bleibt folglich das Chrom verbunden mit dem Kali in dem Rückstande dieses Processes. Um dieses Metall zu gewinnen, läfst man die Flüssigkeit der Retorte in einer Abdampfschaale zur Trockne abdunsten, löst den Rückstand im Wasser auf, und filtrirt, um die Kieselerde, welche sich etwa darinnen finden möchte, abzusondern.

Alsdann giefst man in die Auflösung salpetersaures Quecksilberexydul (au minimum), das einen zinnoberrothen Niederschlag von chromsauren Quecksilberoxydul (au minimum) erzeugt; man wäscht diesen Niederschlag mit vielem Wasser

aus, trocknet und calcinirt ihn hierauf in einem Schmelztiegel, wodurch man das grüne Chromoxyd erhält.

Als wir bei unserer ersten Arbeit Kali zur Zersetzung des schwarzen Pulvers vom Platin anwandten, so mufsten wir diesen Procefs 4 bis 5 Mal wiederholen, damit das Chrom und Osmium völlig aufgelöst werde; wenn wir uns aber des salpetersauren Kali's, im Verhältnifs zwei Theile gegen ein Theil Pulver, bedienten, so reichten 2 Mal hin, weil der in diesem Salze enthaltene Sauerstoff hinreichend genug ist, diese beiden Metalle zu oxydiren, so dafs das frei werdende Kali sie hierauf auflösen kann; ich ziehe daher den Salpeter dem Kali bei diesem Processe vor.

§. 7.

Behandlung des schwarzen Pulvers, von dem man das Chrom und Osmium abgeschieden hat, durch Salzsäure.

Nachdem das schwarze, mit Salpeter behandelte Pulver vom Platin wohl ausgewaschen worden, setzt man ein wenig, mit der Hälfte Wassers verdünnte, Salzsäure hinzu, und wenn durch Erhitzung des Gemisches ein Geruch nach Osmium bemerkbar wird, so mufs man es von Neuem mit der Hälfte seines Gewichts Salpeter behandeln, und die nämlichen Arbeiten wie das erste Mal folgen lassen.

Man behandelt hierauf den Rückstand, welcher schwärzlich blau erscheint, mit mittelmäfsig concentrirter Salzsäure. Es erfolgt auf der Stelle eine Einwirkung, welche sich durch Erhöhung der Temperatur des Gemisches und durch eine grüne Far-

bei, welche die Flüssigkeit annimmt, zu erkennen giebt.

Bisweilen entwickelt sich während dieses Processes ein Geruch nach oxydirter Salzsäure, und es scheint, daſs in der That sich eine kleine Quantität erzeugt; denn als ich die oben erwähnte Mischung in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte erhitzt hatte, erhielt ich eine Flüssigkeit, welche sogleich die Lackmustinctur zerstörte.

Wenn die Säure im Ueberschuſs einige Tage lang über dieser schwarzen Materie steht, und sie nicht mehr einzuwirken scheint, so gieſst man sie ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, welches man der ersten Auflösung wieder zusetzt.

Obgleich die Flüssigkeit durch eine groſse Quantität Wassers verdünnt ist, so hat sie doch eine so dunkle grüne Farbe, daſs sie das Licht nicht durchgehen läſst, wofern sie nicht in einem sehr engen Gefäſse enthalten ist.

Wenn ungeachtet der oben erwähnten Vorsicht diese Auflösung dennoch einen Osmiumgeruch entwickelt, so gieſse man sie in eine Retorte, und setze sie der Destillation aus; man wird dann das Osmium aufgelöst in dem mit Salzsäure geschwängerten (aiguisée) Wasser erhalten, woraus man es, wie oben schon angeführt worden, mittelst einer Zinkstange niederschlagen kann. Während des Siedens der Flüssigkeit, zur Abscheidung des Osmiums, setzt sich eine beträchtliche Menge einer bouteillengrünen Materie ab, und die Flüssigkeit nimmt eine sehr satte rothbraune Farbe an.

Durch Filtriren sondert man diese grüne Materie ab und wäscht sie mit vielem warmen Wasser aus: ich will sie mit B bezeichnen.

Das schwarze mit zwei Theilen salpetersaurem Kali ein einziges Mal behandelte Pulver löst sich nachher in Salzsäure nicht völlig auf, in welcher Quantität sie auch angewandt werde; es bleibt immer wenigstens $\frac{1}{7}$ zurück in Gestalt eines bläulichen Pulvers, metallische weiſse Körnchen enthaltend, übrig. Man kann zwar diesen metallischen Rückstand auflösen, indem man eine Quantität sehr concentrirter Salpetersalzsäure lange Zeit darüber sieden läſst; allein dieser Proceſs ist langweilig und kostspielig: man kann die Arbeit um vieles abkürzen, wenn man die Materie mit gleichviel salpetersaurem Kali mit Hülfe der Wärme behandelt. Alsdann verbindet sich die mittelst dieses Salzes oxydirte Materie mit dem freigewordenen Kali, und löst sich hierauf in Salzsäure auf, indem sie ihr eine sehr rein-blaue Farbe mittheilt.

Wenn noch etwas von der Materie der Salzsäure widerstehen sollte, so muſs man es von Neuem mit Salpeter behandeln, und so fort bis das Ganze aufgelöst ist.

§. 8.

Untersuchung und Eigenschaften der obigen Auflösungen.

Wenn man so das schwarze Pulver vom Platin mit salpetersaurem Kali und Salzsäure wechselsweise behandelt, so bemerkt man, nachdem das Chrom und Osmium abgeschieden worden, daſs die erste salzsaure Auflösung von einer gelblich grünen

Farbe ist, die zweite, von einer bläulichgrünen, die dritte von einer grünlichblauen, und endlich, daſs die letztern blau sind. Man bemerkt auch, daſs die letztern Producte, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entstehen, eben so dem Abwaschwasser eine blaue Farbe mittheilen.

Indem ich die verschiedenen Auflösungen untersuchte, fand ich in der ersten, nämlich derjenigen, welche man unmittelbar nach der Behandlung des schwarzen Pulvers durch salpetersaures Kali zur Gewinnung des Osmiums und Chroms erhält, viel Eisen und Titan, und wenig Iridium; in der zweiten weniger Eisen und Titan, und mehr Iridium; in der dritten noch weniger Eisen und wenig Titan; indessen findet man immer bis zur letzten Auflösung einige Spuren Eisen.

Diese Wirkungen lassen sich leicht begreifen, wenn man überlegt, daſs die erste Auflösung alles Eisen enthalten muſs, welches herrührt von dem Chrom und Titan, deren Verbindung mit jenem Metall durch das salpetersaure Kali getrennt worden ist, während die letzteren Auflösungen nur das mit dem Iridium verbundene Metall enthalten.

Hieraus folgt, daſs, wenn man z. B. die nöthige Säure zur Auflösung des schwarzen Pulvers, nachdem es vorher in den dazu erforderlichen Zustand versetzt worden ist, in drei gleiche Theile theilt, und schon der erste Theil der Säure hinreichend wäre, alles Eisen aufzulösen: so wird die Farbe der ersten Auflösung gelb, der zweiten blau, ins grünliche schillernd, und der dritten rein blau seyn, unter der Voraussetzung, daſs man den

Rückstand nach jedesmaliger Einwirkung einer Portion Säure ausgewaschen hat.

Dieses beweist, daſs die grüne mehr oder weniger intensive Farbe der ersten salzsauren Auflösung des schwarzen, vorher mit salpetersaurem Kali behandelten, Pulvers, nicht einfach, sondern zusammengesetzt ist aus Eisen, welches die gelbe Farbe giebt, und einer blauen Materie, welche, indem sie sich mit gelb mischt, die grüne Farbe hervorbringt. Es geht auch daraus hervor, daſs das Eisen sich zuerst auflöse, und daſs wahrscheinlich, wenn man auf das schwarze Pulver nur die zur Auflösung des Eisens nöthige Quantität Säure setzt, dieses fast nur allein sich auflösen würde.

Indessen muſs ich gestehen, daſs, obgleich das schwarze Pulver mehrere Male hinter einander mit Säure behandelt worden ist, ich dennoch immer etwas weniges Eisen auch in den letzten Portionen gefunden habe.

Bevor ich den Weg zeige, den ich zur Analyse der verschiedenen Auflösungen des schwarzen Pulvers in Salzsäure, und zur Abscheidung des Iridiums, eingeschlagen habe: halte ich es für nöthig, die Erscheinungen zu beschreiben, welche sich mit gewissen Reagentien dargeboten haben.

1) Die erste Auflösung, nämlich die, welche das meiste Eisen enthält, und folglich eine gelblich grüne Farbe hat, giebt mit Ammoniak einen bouteillengrünen Niederschlag, und die Flüssigkeit bleibt farbenlos; aber wenn man in diese filtrirte Flüssigkeit oxydirte Salzsäure gieſst, so nimmt sie eine schön rothe Farbe an; eine Erscheinung, welche, indem sie die Gegenwart einer metallischen

Materie in der Flüssigkeit darthut, uns bald zur Erklärung verschiedener interessanter Thatsachen dienen wird.

2) Das schwefelsaure Eisen und der Schwefelwasserstoff entfärben beinahe gänzlich diese Flüssigkeit, vornehmlich wenn sie mit Wasser verdünnt ist.

3) Wenn man in die, so durch schwefelsaures Eisen und Schwefelwasserstoff entfärbten, Auflösungen oxydirte Salzsäure bringt: so sieht man sie wieder ins Grüne übergehen, und dann ins rothviolette (rouge-violacé), wenn die Säure in hinreichender Quantität da ist.

4) Die durch die oxydirte Salzsäure rothviolett gewordene Auflösung, der Luft ausgesetzt, geht wieder in grün über, so wie die Säure sich verflüchtigt.

5) Aus dieser, eine Zeitlang der Siedhitze ausgesetzten Auflösung, setzt sich ein bouteillengrüner Niederschlag ab*), und ihre Farbe geht in eine sehr dunkelrothe über. Der Niederschlag, welchen alsdann Ammoniak in dieser mit Wasser verdünnten Flüssigkeit hervorbringt, ist roth und enthält nichts weiter als Eisen.

6) Wenn man nach Absonderung des in der Flüssigkeit durch Siedhitze gebildeten Niederschlags, jene bis zur Syrupsdicke abdunstet: so liefert sie durch die Abkühlung tetraëdrische Krystalle eines so dunkelschwarzen Salzes, dafs man es leicht für Kohlenpulver halten könnte. Als ich dieses Salz untersuchte, fand ich, dafs es salzsaures Iridium

*) Wir wollen ihn mit B bezeichnen.

und salzsaures Kali war; wovon in einem andern Artikel gehandelt werden wird.

7) Wenn diese Auflösung, welche Krystalle gegeben hat, mit 5 bis 8 Theilen Wassers verdünnt wird, wenn man das Eisen durch Ammoniak niederschlägt, und den Niederschlag wohl auswäscht: so findet man in diesem letztern keine Spur von Iridium, und gleichwohl ist die darüber stehende Flüssigkeit ganz farbenlos, und färbt sich auch selbst durch Eindickung nicht, und das salzsaure Ammoniak, welches sie liefert, ist weiſs; es scheint demnach, daſs sie nichts metallisches mehr enthalte. Wenn man aber in diese concentrirte Flüssigkeit oxydirte Salzsäure gieſst: so nimmt sie auf der Stelle eine rothe Farbe an, und wenn man das ammoniakalische Salz, welches sie liefert, verflüchtigt, so läſst sie ein schwarzes Pulver zurück, welches metallisches Iridium ist.

Die andere salzsaure Auflösung des schwarzen Pulvers vom Platin, nämlich die, welche eine grünlichblaue Farbe hat, zeigt im Allgemeinen die nämlichen Eigenschaften wie die erste; aber alle Wirkungen, welche das Eisen anzeigen, sind weniger in die Augen fallend; diejenigen hingegen, welche darin das Iridium anzeigen, zeigen sich stärker.

So ist der Niederschlag, welchen die Alkalien hervorbringen, minder reichlich, und von einer Farbe, welche sich mehr ins Blaue zieht; die Entfärbung, welche sie durch das schwefelsaure Eisen, Schwefelwasserstoff erleidet, ist bei weitem vollkommener; die rothe Farbe, welche sie durch die Hitze und durch oxydirte Salzsäure erleidet, ist reiner.

Endlich, die dritte Auflösung, welche von einer rein blauen Farbe ist, bietet auf eine noch mehr in die Augen fallende Weise die, von der Gegenwart des Iridiums abhängenden, Erscheinungen dar, während dafs die von dem Eisen hervorgebrachten immer schwächer werden.

Wenn man etwas von dieser letztern Auflösung in eine Kaliauflösung giefst, so dafs ein Ueberschufs von dem Kali bleibt, so wird man einen leichten gelben Niederschlag entstehen, und die Flüssigkeit sich rein blau färben sehen; der Niederschlag rührt von dem Eisenoxyd her, und die blaue Farbe von der kalischen Auflösung durch das Iridiumoxyd; hieraus folgt, dafs, wenn die Iridiumauflösung rein wäre, sie nicht durch das überschüssige Kali würde niedergeschlagen worden seyn: dieses wird sich in der Folge bestätigen.

§. 9.

Untersuchung des im §. 8. mit B bezeichneten Niederschlags.

Ein Antheil dieser Materie, während sie noch feucht war, in Salzsäure gebracht, wurde schnell aufgelöst. Die Auflösung, welche eine bouteillengrüne Farbe von grofser Intensität hatte, wurde folgenden Versuchen ausgesetzt:

1) Sie wurde durch die Alkalien in grünen Flocken niedergeschlagen.

2) Schwefelwasserstoff änderte auf der Stelle ihre grüne Farbe in eine schwach falbe um: einige Tropfen Kali-(Auflösung) in diese entfärbte Flüssigkeit gegossen, brachten grüne Flocken zum Vorschein, wie wenn kein Schwefelwasserstoff darinnen wäre.

3) Galläpfeltinctur benahm ihr ebenfalls ihre grüne Farbe, und gab ihr eine bräunliche.

4) Blausaures Kali gab, ohne einen Niederschlag zu bewirken, der grünen Farbe eine größere Intensität, indem sie sich ein wenig ins Blaue zog, welches anzeigt, daſs sie Eisen enthält.

5) Wenn man die Auflösung dieser Substanz erhitzt, so entbindet sich ein der oxydirten Salzsäure ähnlicher Geruch *), in dem Maaſse, daſs sie eine rothe Farbe annimmt. Da diese Erzeugung der oxydirten Salzsäure die Farbenveränderung der grünen Farbe der Auflösung in die rothe erklärt: so wurde von letzterer eine bestimmte Quantität in eine mit einer Vorlage versehenen Retorte gebracht, und so lange Hitze gegeben, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen hatte.

Das Destillat hatte in der That den Geruch nach oxydirter Salzsäure erhalten, und zerstörte die Farbe des Lackmus so, daſs sie nicht mehr durch Alkalien hergestellt wurde.

Eben so scheint die Entfärbung der grünen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Eisen, und die Farbenveränderung in röthlich-violett durch oxydirte Salzsäure darzuthun, daſs das Metall auf einer mittlern Oxydationsstufe, wenn es blau ist, sich befindet, und daſs es auf die niedrigste herabkommt, wenn es in weiſs übergeht. Es scheint nicht wahrscheinlich, daſs die erwähnte Erzeugung der oxydirten Salzsäure die Wirkung der Farbenveränderung der blauen Farbe in die

*) Im Originale steht wahrscheinlich durch einen Druckfehler couleur Statt odeur. B.

rothe sey, weil im Gegentheil jene durch hinzugesetzte oxydirte Salzsäure in röthlichviolett übergeht. In der That wird die blaue durch schwefelsaures Eisen, oder durch Schwefelwasserstoff, oder durch eine Zinkstange, oder durch jeden andern Körper entfärbte Flüssigkeit, alsbald wieder blau durch eine kleine Quantität oxydirter Salzsäure, welches keinen Zweifel übrig zu lassen scheint, dafs der am meisten oxydirte Zustand dieser Substanz derjenige ist, worin sie sich in der rothen Auflösung befindet. Dieses sind die Eigenschaften der bouteillengrünen, während des Siedens der ersten salzsauren Auflösung niedergeschlagenen Materie, des schwarzen Pulvers vom Platin, das zuvor mit salpetersaurem Kali behandelt worden ist.

50 Grammen vom schwarzen Pulver haben 10 Gr. dieses bouteillengrünen Niederschlags gegeben; nach dem Auswaschen und dem Calciniren hatte er eine schwarze Farbe, einen glatten und glänzenden Bruch wie Glas: obgleich wohl gepülvert, er sich nicht mehr ganz in Salzsäure auflöste. Von diesen 10 Grammen, über welche man 5 Theile Salpetersalzsäure sieden liefs, wurden nur 2,6 Gr. aufgelöst und 7,6 *) blieben zurück in Gestalt eines grünlichbraunen Pulvers; getrocknet und von Neuem gepülvert, wurde diese Materie zum zweiten Mal der Wirkung einer grofsen Quantität Salpetersalzsäure ausgesetzt, ohne dafs die Auflösung erfolgt wäre: sie hatte blofs der Säure eine rothbraue Farbe ertheilt. Die zusammengegossenen und durch

---

*) So steht es im Originale; soll aber wahrscheinlich 7,4 seyn. B.

Verdünstung eingeengten Auflösungen lieferten keine Krystalle; aber durch einen Zusatz von salzsaurem Ammoniak gaben sie ein schwarzes, jenem schon erwähnten, ähnliches Salz, welches salzsaures Ammoniak-Iridium ist; wenn diese vereinigten Auflösungen kein Salz mehr liefern: so verdünnt man sie durch Wasser und setzt flüchtiges Kali in hinreichender Quantität zu, um die Säure ganz zu sättigen, es wird sich ein Niederschlag erzeugen, welcher ganz das Ansehen des Eisenoxyds hat, und welcher aufser ein wenig Titanoxyd und Kieselerde auch wirklich nichts anderes ist.

Die Flüssigkeit, woraus dieser Niederschlag abgesondert worden, hatte keine Farbe, obgleich sie noch salzsaures Ammoniak-Iridium enthält, wie die oxydirte Salzsäure durch die rothe Farbe, die sie hervorbrachte, zeigte.

Der erwähnte Niederschlag wurde nicht merklich von Salpetersalzsäure angegriffen; ich behandelte ihn mit zwei Theilen ätzendem Kali, welche ihn diefsmal in Salzsäure auflöslich machten; die Auflösung war gelb, und zeigte alle Eigenschaften des salzsauren Titans, dem eine Spur Eisen beigemischt ist.

Es ist demnach der, während des Siedens der ersten salzsauren Auflösung des schwarzen, durch salpetersaures Kali behandelten, Pulvers vom Platin, erzeugte Niederschlag zusammengesetzt aus Iridium, Eisen, Titan und Kieselerde. Hieraus folgt, dafs, obgleich die Flüssigkeit, von welcher diese verschiedenen Substanzen herrühren, merklich sauer war, ein Theil des Eisens, der gröfste Theil des Titans und Iridiums, welche sich auf einer mitt-

lern Oxydationsstufe befinden, durch Hülfe der Wärme niedergeschlagen wurden; es ist zu vermuthen, dafs das Titan, dessen Auflösungen sich durch die Wärme zersetzen, die Ursache der Fällung des Eisens und des Iridiums ist, welches nicht Statt haben würde bei jeden einzelnen von diesen beiden. Diese Stoffe üben wahrscheinlicher Weise eine gegenseitige Wirkung aus, woraus eine wenigstens in einer schwachen Säure unauflösliche Verbindung hervorgeht.

Da wir nun die Natur der, in den salzsauren Auflösungen des schwarzen Pulvers vom Platin, enthaltenen Materien, und ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien kennen: so können wir mit mehr Sicherheit das Verfahren angeben, welches man zur Darstellung des Iridiums im Zustande der Reinheit, der Zweck nach dem wir vorzüglich trachten, zu beobachten hat.

Wir sehen, dafs das Iridium, in dem Zustande, wo es rothe Auflösungen mit den Säuren giebt, keinen Niederschlag mehr durch die Wärme, selbst durch die Wirkung des Titans unterstützt, noch durch die Kalien, aus seinen hinlänglich verdünnten Auflösungen gab; sondern dafs es blofs als dreifaches Salz durch salzsaures Ammoniak, wenn die nämlichen Auflösungen concentrirt waren, niedergeschlagen wurde.

Dem zu Folge mufs man das Iridium in den bemeldeten Zustand versetzen, indem man der salzsauren Auflösung des schwarzen Pulvers, eine bestimmte Quantität Salpetersäure zusetzt, und die Mischung eine Zeit lang sieden läfst. Wenn der gröfste Theil der überschüssigen Säure verdunstet

ist, so verdünnt man die Auflösung mit vielem Wasser, und fügt selbst noch so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit neutral ist; hierauf läfst man sie sieden, wodurch ein Niederschlag entsteht, der vorzüglich aus Titan und ein wenig Eisenoxyd besteht, ohne Beimischung von Iridium, wenn der Niederschlag wohl ausgewaschen worden. Zur Flüssigkeit, die dann nur noch Iridium und Eisen enthält, setze man salzsaures Ammoniak, welches einen schwarzen krystallinischen Niederschlag von salzsaurem Ammoniak-Iridium erzeugt, von welchem man die darüberstehende Flüssigkeit durch Decantiren absondert. Wenn die concentrirte Flüssigkeit kein Salz mehr liefert, so verdünnt man sie mit Wasser und schlägt das Eisen durch Ammoniak nieder, dieses wäscht man dann mit siedendem Wasser aus, und dunstet die Flüssigkeiten zur Trockne ab; das Salz, welches man dadurch erhält, in der Rothglühehitze verflüchtigt, läfst das Iridium sehr rein metallisch zurück.

Wenn man das salzsaure Ammoniak-Iridium einmal rein dargestellt hat, so darf man es nur in einem irdenen bedeckten Schmelztiegel zersetzen, um so das metallische Iridium in Gestalt eines Pulvers zu erhalten. Ich mufs indessen bemerken, dafs das genannte Salz immer ein wenig salzsaures Kali enthält; das Metall, welches es liefert, mufs daher, wenn man es rein erhalten will, mit siedendem Wasser ausgewaschen werden.

Dieses salzsaure Kali rührt von einer kleinen Quantität Kali her, welche mit dem Iridium und mit dem Titan verbunden blieb, als man das schwarze Pulver mit salpetersaurem Kali behan-

delt hatte, und welches das Abwaschewasser nicht davon abscheiden konnte.

§. 10.

Versuche mit dem schwarzen Pulver, welches man durch das Abwaschewasser vom Rückstande des Platins erhält.

Wenn man den in Salpetersalzsäure unauflöslichen Rückstand vom Platin mit Wasser behandelt, und nach einigen Secunden die Flüssigkeit decantirt: so erhält man, wenn diese in Ruhe bleibt, eine schwarze glanzende Materie, welche gelinde anzufühlen ist und das Papier wie Plumbago befleckt.

Wenn man sehr oft dieses Auswaschen wiederholt: so wird der Rückstand dieser Substanz fast völlig ausgezogen, das, was alsdann zurückbleibt, ist ein brauner und grober Sand, rauh anzufühlen, und nicht mehr das Papier färbend. Er ist beinahe ganz aus chromsaurem Eisen, Titanoxyd, Quartz, und noch ein wenig aus der obigen glänzenden Materie zusammengesetzt; denn da man durch dieses mechanische Mittel die Grundstoffe des Rückstandes vom Platin nicht genau scheiden kann: so befindet sich immer noch in dem glänzenden Pulver eine kleine Quantität chromsaures Eisen, Quartz und Titanoxyd, im Zustand feinerer Zertheilung.

Von dem groben Theile habe ich bereits die Analyse angegeben, ich gehe nunmehr über zu dem leichten und glänzenden.

Ich behandelte 20 Grammen dieses Pulvers in einer Porcellanretorte mit 40 Gr. salpetersaurem Kali, auf die Art, wie vorhin beschrieben worden.

Das Wasser, durch welches ich das von dieser Operation erhaltene Gas streichen liefs, hätte einen sehr starken Osmium-Geruch.

Das Abwaschewasser der so behandelten Materie zeigte Eigenschaften, verschieden von denen, welche wir in dem des andern Pulvers beobachteten: Statt grunlichgelb war sie röthlichviolett.

Als ich das Kali dieser Abwascheflüssigkeiten durch Salpetersäure sättigte, entstand ein rothbrauner Niederschlag, und die davon abgesonderte Flüssigkeit war purpurroth, anstatt rein gelb zu seyn, wie jene des groben Pulvers.

Ich habe diese Flüssigkeit der Destillation übergeben, um das Osmium, womit sie reichlich versehen war, daraus zu gewinnen; der Rückstand der Destillation enthielt nicht merklich Chromsäure, während diese sich in jener Flüssigkeit, welche das grobe Pulver lieferte, allein befindet. Dieses Resultat beweiset, dafs durch das Auswaschen das chromsaure Eisen fast gänzlich abgesondert worden ist.

§. 11.

Untersuchung des in den alkalischen Laugen durch Salpetersäure hervorgebrachten Niederschlags.

Dieser ausgewaschene Niederschlag, während er noch feucht war, in Salzsäure gebracht, wurde darinnen völlig aufgelöst, indem er ihr einen sehr starken Osmium-Geruch mittheilte.

Ich habe auch wirklich eine ziemlich grofse Quantität von diesem Metalle durch die Destillation der Flüssigkeit erhalten. Dieses scheint zu

beweisen, daſs das Osmium durch das Kali in einem andern Oxydationsgrad aufgelöst werden kann, als der ist, in dem es im Wasser auflöslich ist; denn die Materie, woraus es ausgezogen wurde, war hinlänglich ausgewaschen worden, indessen könnte es seyn, daſs dieses Oxyd mit den andern in diesem Niederschlage enthaltenen Materien eine Verbindung bilden könnte, wodurch es im Wasser unauflöslich wird.

Nach Abscheidung des Osmiums goſs ich in die concentrirte Flüssigkeit salzsaures Ammoniak, um salzsaures Ammoniak-Iridium zu erzeugen, welches sich auch wirklich in Gestalt eines schwarzen Pulvers niederschlug.

Die zur Trockne abgedunstete Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt, gab mir noch eine kleine Quantität des nämlichen Salzes, mit etwas Kieselerde vermengt; die Auflösung hatte hierauf eine schöne grüne Chromfarbe, welche weder das schwefelsaure Eisen, noch der Schwefelwasserstoff zerstörte, und welche daher nicht vom Iridium herrühren konnte.

Um zu erfahren, welche Substanz diese Farbe hervorbringen möchte, goſs ich Ammoniak in die Auflösung, welches auf der Stelle einen bräunlichgrünen Niederschlag gab, und die Flüssigkeit, obgleich sie einen Ueberschuſs an Kali enthielt, hatte keine Farbe.

Dieser Niederschlag mit Borax geschmolzen, gab ihm eine schöne grüne Farbe; mit Kali erhitzt und die Verbindung gewaschen, gab er eine gelbe Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des chromsauren Kali hatte, und es blieb ein wenig Eisenoxyd zurück.

Der gedachte Niederschlag war demnach zusammengesetzt aus:

1) Iridiumoxyd,
2) Osmiumoxyd,
3) Chromoxyd,
4) Eisenoxyd,
5) Kieselerde.

Das zweite Wasser, welches ich auf das schwarze mit Salpeter behandelte Pulver goſs, lief nicht klar wie das erste, sondern milchicht grün ab. Salpetersäure in die Flüssigkeit gegossen, erzeugte einen Niederschlag wie in dem ersten Wasser; aber er war flockiger und von einer schwärzlich-grünen Farbe. Er bestand aus Iridiumoxyd, Kieselerde und Titan.

Als das Wasser nicht mehr einwirkte, goſs ich auf die Materie eine kleine Quantität verdünnte Salzsäure, welche sich nicht färbte; aber sie bewirkte die Abscheidung einer flockigen, leichten und wohl unterscheidbaren Substanz von dem Pulver selbst, welches durch sein gröſseres spec. Gewicht sich alsbald am Boden sammelte, und die Absonderung des flockigen Theils leicht zulieſs. Dieser bestand aus Iridiumoxyd, Kieselerde in groſser Quantität, aus Titan und Eisen.

Ich übergab die Flüssigkeit der Destillation, um das Osmium zu gewinnen, von welchem es einen sehr starken Geruch hatte. Ich goſs zum zweitenmal auf das Pulver eine beträchtliche Quantität mit Wasser verdünnter Salzsäure; diese nahm eine violette Farbe an, welche durch das Auge schwer von der Veilchentinctur zu unterscheiden war. Auf

diese zweite Portion Säure liefs ich eine dritte von der nämlichen concentrirten Säure folgen, welche 15 Stunden lang auf der Materie stehen blieb.

Die Säure nahm diefsmal eine blaue sehr reine Farbe von starker Intensität an; aber obgleich sie in grofser Quantität und concentrirt angewandt wurde, löste sich dennoch die ganze Materie nicht auf.

In dem Augenblick, wo ich concentrirte Salzsäure auf das Pulver gofs, beobachtete ich ein Aufbrausen mit einer Art zitternder Bewegung begleitet, und die Mischung entwickelte den Geruch nach oxydirter Salzsäure auf eine sehr merkliche Art.

Als die Salzsäure keine Einwirkung auf das schwarze Pulver mehr äufserte, liefs ich eine Zeitlang eine grofse Menge Salpetersalzsäure darüber sieden. Es erfolgte eine Auflösung, welche sich zu erkennen gab durch die sehr intensive Farbe, welche die Flüssigkeit annahm.

Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wog nicht mehr als 5,2 Grammen; ich schmolz ihn mit dem Doppelten seines Gewichts Kali in einem Silbertiegel.

Die geschmolzene Materie in warmes Wasser gebracht, theilte diesem eine schön blaue Farbe mit. Der durch das Kali nicht aufgelöste Antheil wurde behandelt mit Salzsäure, welche ihn zum Theil auflöste, und auch eine blaue ein wenig ins violette ziehende Farbe annahm.

Endlich, durch wiederholtes Behandeln mit Kali und Salzsäure, gelang es mir, die mehrerwähnte Materie völlig aufzulösen.

Ich vereinigte alle die kalischen Auflösungen, und nach ihrer Sättigung durch Salzsäure dunstete ich sie ab, um das salzsaure Iridium und salzsaure Kali durch Krystallisation zu erhalten.

Ich goſs auch alle die sauren Auflösungen zusammen, concentrirte sie, und als sie nicht mehr salzsaures Iridium und salzsaures Kali lieferten, setzte ich Ammoniak hinzu, um das einfache salzsaure Iridiumsalz, das sich in der Mutterlauge befindet, in salzsaures Ammoniak-Iridium zu verwandeln.

Man ersieht aus dem Angeführten, daſs das durch die Auswaschungen des Rückstandes vom Platin erhaltene, in Salpetersalzsäure unauflösliche, schwarze Pulver, aus einer groſsen Menge Iridium und Osmium besteht, welches fast gar kein Chrom enthält, und daſs es viel weniger Titan und Eisen hält als das erste schwarze Pulver, wovon wir eine Analyse gegeben haben.

§. 12.

Eigenschaften des Iridiums.

Der Name Iridium, welchen *Tennant* diesem Metalle gegeben hat, rührt von den verschiedenen Farben her, die es in seinen Auflösungen zeigt, und die *Fourcroy* und ich zuerst bemerkt haben.

Aber im metallischen Zustande ist die Farbe des Iridiums graulichweiſs, fast wie die des Platins. Es scheint zerbrechlich und daher hart zu seyn.

Um es zu schmelzen, wird eine beträchtliche Hitze erfordert: ohne sie genau schätzen zu können,

kann ich versichern, dafs ein gröfserer Hitzgrad dazu erfordert wird, als das Platin in Flufs zu bringen; es kommt dem Schmelzpunct des Rhodiums sehr nahe.

Ich kann das specifische Gewicht des Iridiums nicht angeben, weil ich es noch nicht vollkommen habe schmelzen können.

Es wird nicht durch die einfachen Säuren angegriffen, selbst nur sehr schwer durch die concentrirteste Salpetersalzsäure.

Das Kali und der Salpeter oxydiren es und verbinden sich hierauf damit. Es entsteht daraus ein schwarzes Pulver, welches, wenn man es in Wasser bringt, diesem eine schöne blaue Farbe ertheilt; ein Theil des in dem Ueberschufs von Kali aufgelösten Metall ist es, welcher diese Farbe erzeugt; aber der im Wasser unauflösliche Theil ist noch eine Verbindung des Metalls mit dem Kali; denn sie ist auflöslich in Salzsäure, welchen sie eine blaue Farbe mittheilt, und ihre Auflösung liefert beim Abdunsten ein schwärzliches Salz, welches ein salzsaures Iridium- und Kalisalz ist. Bisweilen ist die kalische Auflösung des Iridiums purpurfarben, weil ein Theil des Metalls in roth übergegangen ist und sich in der nämlichen Zeit in dem Kali aufgelöst hat wie der blaue.

Es äufsern demnach die feuerbeständigen Alkalien eine gröfsere Wirkung auf dieses Metall als die stärksten Säuren.

Es ist zweifelhaft, ob man eine blaue Auflösung des Iridiums in den Säuren ohne Hülfe des Kali enthalten kann; denn sonst müfste man, um es aufzulösen, die siedende Salpetersalzsäure in An-

wendung bringen, und dann erhält man beständig eine rothe Auflösung.

Die rothe salzsaure Auflösung des Iridiums, hinlänglich concentrirt, verwandelt sich gänzlich mittelst Ammoniaks in ein dreifaches Salz von so dunkler Purpurfarbe, dafs es schwarz wie Kohlenpulver zu seyn scheint.

Wenn man zu 50 Theilen der Auflösung des reinen Platins einen Theil des concentrirten salzsauren Iridium, und hierauf Salmiak dazu setzt: so erhält man einen ziegelfarbig rothen Niederschlag, anstatt einen citronengelben wie vom Platin allein.

Es ist demnach nicht zweifelhaft, dafs dieser Iridium ist, so wie wir schon bemerkt haben, dafs das salzsaure Ammoniak-Platin, welches man von den letztern Behandlungen des Platinerzes durch Salpetersalzsäure erhält, bisweilen in die rothe Farbe von grofser Intensität übergeht.

Das salzsaure Ammoniak-Iridium krystallisirt und wohl getrocknet, dem Feuer in einem Destillationsgefäfs ausgesetzt, liefert Stickgas, Salzsäure und salzsaures Ammoniak; es läfst zum Rückstande 45 Hunderttheile seines Gewichts an reinem Metall. Das Stickgas, welches sich durch die Abdunstung erzeugt, beweist, dafs ein Theil des Ammoniaks zersetzt wird.

Dieses Salz ist sehr wenig auflöslich im Wasser, von der Temperatur 14° der hunderttheil. Scale, man hat ohngefähr 20 Theile nöthig um 1 Theil des salzsauren Ammoniak-Iridium aufzulösen.

Die Auflösung dieses Salzes hat eine orangerothe Farbe von starker Intensität für die kleine Quantität des Salzes, welche sie enthält.

$\frac{5}{100}$ Gramme waren hinreichend, um sehr merklich zwei Litres Wasser zu färben, woraus folgt, dafs ein Theil 40000 Theile Wasser färben kann: eine Eigenschaft, welche ganz besonders ist für ein metallisches Salz; das salzsaure Rhodium, welches dieses Vermögen schon in einem hohen Grade besitzt, ist indessen viermal weniger färbend als das salzsaure Iridium.

Das Ammoniak entfärbt in wenigen Minuten die Auflösung dieses Salzes, ohne jedoch einen Niederschlag zu erzeugen.

Das grüne schwefelsaure Eisen entfärbt sie auf der Stelle und macht sie weifs wie Wasser.

Schwefelwasserstoff, metallisches Eisen, Zink und Zinn bringen die nämliche Wirkung wie das schwefelsaure Eisen hervor; aber wenn man oxydirte Salzsäure in diese so entfärbten Flüssigkeiten bringt, so nehmen sie sogleich ihre natürliche Farbe wieder an.

Wenn man das salzsaure Ammoniak-Iridium vor dem Blasrohr auf einer Kohle erhitzt: so brennt es mit einer gelben Flamme und einer Art Silberblick; es läfst eine metallische poröse Masse von grauer Farbe zurück, nimmt aber eine weifse Farbe und einen sehr lebhaften Glanz durch das Reiben zwischen zwei harten Körpern an. Diese Farbe und dieser Glanz gleichen sehr dem, welchen das Platin hat.

Aus dem Vorhergehenden hat man gesehen, dafs das Iridium in dem Oxydationsgrad, in wel-

chem es sich mit der Salzsäure verbindet, eine gelblichrothe Farbe giebt.

Ich suchte zu erforschen, ob diese beiden Farben den beiden Oxydationsgraden zuzuschreiben seyen, wie wir ehedem der Meinung waren, und in diesem Falle, welches wohl derjenige seyn möchte, der das meiste Oxygen enthält. Die Versuche, welche ich deshalb angestellt habe, lassen mich, in Beziehung auf den Oxydationsunterschied, auf derselben Meinung wie zuvor; aber sie haben mir doch keine Gewifsheit über das Mehr oder Weniger des Sauerstoffs in diesen Oxyden gegeben.

Alles was sie mich gelehrt haben, ist 1) dafs man die blaue Auflösung des Iridiums in den Säuren nur erhalten kann, wenn dieses Metall vorher mit ätzendem Kali oder salpetersaurem Kali behandelt worden ist, 2) dafs diese blauen Auflösungen gelblich roth werden, wenn man sie längere Zeit sieden läfst, und wie der Uebergang von blau in roth nach und nach eintritt, so sieht man, wenn man mit Aufmerksamkeit diesen Farbenveränderungen folgt, die Farbe sogleich grün, hernach violett, purpurfarben, und endlich gelblichroth werden, 3) dafs die blauen Auflösungen nicht niedergeschlagen werden in dreifachen Salzen, weder durch die fixen Alkalien, noch durch das Ammoniak, 4) dafs die blauen, rothen Auflösungen, wenn sie hinlänglich verdünnt sind, nicht mehr durch die Alkalien niedergeschlagen werden, und dafs wenn sie concentrirt sind, sie ein dreifaches Salz von schwarzer Farbe geben, welches in 20 Theilen Wassers auflöslich ist; es ist demnach ein Unterschied in dem Zustand des Iridiums in diesen

Auflösungen, weil aus der einen dreifache wenig auflösliche Salze entstehen, und aus der anderen sich keine zu erzeugen scheinen, oder sie sehr auflöslich sind.

Wenn die blauen und rothen Auflösungen durch die oben erwähnten brennbaren Körper entfärbt werden: so giebt die oxydirte Salzsäure jeden von ihnen ihre anfängliche Farbe wieder; aber wenn man, nachdem die blaue Farbe zum Vorschein gekommen ist, eine neue Quantität oxydirte Salzsäure zusetzt: so geht diese Farbe in purpurroth über.

Wenn wir annehmen, daſs diese beiden Auflösungen in denselben Oxydationsgrad durch die oxydirbaren Körper, z. B. durch das schwefelsaure Eisen, versetzt werden: so müſsten sie, wenn man oxydirte Salzsäure zusetzt, durch die nämlichen Nüancen in die höchste Oxydationsstufe übergehen; dieses findet aber nicht Statt: die blaue wird wieder blau ohne eine Zwischennüance, und die rothe geht unmittelbar in roth über ohne vorher blau zu werden. Die purpurrothe Farbe, welche die überschüssige oxydirte Salzsäure der blauen Flüssigkeit ertheilt, scheint nicht den Oxydationsgrad des Metalls zu verändern; denn man darf diese purpurfarbne Auflösung nur eine Zeitlang an der Luft stehen lassen, so wird sie, sobald als die oxydirte Salzsäure entweicht, wieder blau. Es deutet demnach alles auf einen Unterschied zwischen dem Iridiumoxyd in der blauen Auflösung, und dem Oxyde des nämlichen Metalls in der rothen Auflösung; ich muſs indessen meine Unwissenheit hinsichtlich der relativen Sauerstoffmengen in diesen beiden Oxyden gestehen: ich vermuthe nur,

dafs das rothe Oxyd mehr Sauerstoff enthält als das blaue.

Weiter oben wurde bemerkt, dafs die blaue Iridiumauflösung nicht durch die Alkalien gefällt wird. Dieses ist wirklich der Fall, wenn sie rein ist; aber wenn sie entweder Eisen, oder Titan, oder Kiesel- und Thonerde enthält, so fällt das blaue Oxyd nach Verhältnifs des Fällungsmittels nieder.

Wenn Eisen- oder Titanoxyd der Iridiumauflösung beigemischt ist, so sind die durch die Alkalien bewirkten Niederschläge grün, aber wenn es blofs Kiesel- oder Thonerde ist, so ist der Niederschlag blau ins Violette übergehend; der durch Schwererde hervorgebrachte ist grün. Es ist nicht zweifelhaft, dafs diese Stoffe, vermöge ihrer Wirkung auf das Iridiumoxyd, die Fällung bewirken. Der folgende Versuch scheint mir aufserdem ganz besonders dieses zu beweisen: ich setzte zur blauen Iridiumauflösung eine kleine Quantität schwefelsaure Thonerde, und hierauf Ammoniak im Ueberschufs: es bildete sich ein sehr gefärbter Niederschlag, aber die Flüssigkeit selbst war noch bei weitem mehr gefärbt; durch Hinzufügung einer gröfsern Menge schwefelsaurer Thonerde wurde sie gänzlich entfärbt. Diese Niederschläge von Thonerde und Iridiumoxyd können nicht entfärbt werden durch wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser.

Diese starke Verwandtschaft der Thonerde zum blauen Iridiumoxyd, und die blaue etwas violette Nüance der Verbindung dieser Stoffe, lassen mit vieler Gewifsheit vermuthen, dafs das Iridium das

färbende Princip des orientalischen Saphirs oder des blauen Telesins seyn möchte. Dieses Metall hat um so leichter den Chemikern, welche dieses Mineral analysirten, entgehen können, da kaum $\frac{1}{1000}$ davon nöthig ist, um die bekannte sehr intensive Färbung in den Saphiren hervorzubringen. Wenn diese genannte Substanz häufiger wäre, so würde es vielleicht möglich seyn, davon ein schön blaues Pigment für die Malerei zu bereiten.

Die oxydirte Salzsäure zersetzt das salzsaure Ammoniak-Iridium: man kann sich davon überzeugen, wenn man das Gas dieser Säure in ein Gefäfs streichen läfst, worein man etwas von dem obigen Salze in Wasser eingerührt hat; man sieht das Salz verschwinden und ein Gas sich entbinden in Gestalt kleiner Blasen, so wie die Auflösung erfolgt. Wenn die Auflösung vollkommen ist, und sich nicht mehr Gas entbindet, besonders mit Hülfe der Wärme, so findet man kein Ammoniak mehr in der Auflösung; wenigstens erhält man nicht mehr das dreifache Salz durch Eindickung der Flüssigkeit, und es entwickelt sich auch kein Ammoniak, wenn man diese Flüssigkeit über Kali abzieht; man erhält blofs ein dreifaches Salz aus Iridium und Kali. Man kann demnach, durch diese Operation, das salzsaure Iridium einfach und rein erhalten, und es hat eine gelblichrothe Farbe.

Salzsaures Iridium-Kali.

Dieses Salz entsteht allemal, wenn man eine Auflösung von salzsaurem Kali mit einer Iridiumauflösung zusammenbringt, oder wenn man, nachdem das Iridium mit Kali geglüht worden, hierauf

die Masse (die eine wahre Verbindung ist) in Salzsäure auflöst.

Dieses Salz hat eine so starke Purpurfarbe, daſs es schwarz scheint, aber man überzeugt sich, daſs es wirklich purpurfarben ist, wenn man es auf einem Blatt weiſses Papier zerdrückt. Obgleich dieses im Wasser schwerauflösliche Salz nur sehr kleine Krystalle giebt: so habe ich doch gefunden, daſs sie eine wohl in die Augen fallende octaëdrische Gestalt haben.

100 Th. dieses krystallisirten Salzes, der Rothglühehitze eine Zeitlang ausgesetzt, verpufften und verminderten sich bis auf 50 Th.; es zeigte sich in Gestalt eines schwarzen Pulvers; aber diese Materie war nicht reines Iridium, sondern sie enthielt eine gewisse Menge salzsaures Kali, welches ihr Geschmack anzeigte.

Dieser Rückstand wurde zu wiederholten Malen mit heiſsem Wasser gewaschen und getrocknet; er wog dann nicht mehr als 37 Theile.

Wenn man sicher wäre, daſs sich während der Calcination kein salzsaures Kali zerstreute, so würde man schon zwei Grundstoffe dieses Salzes haben, nämlich: das Metall und das salzsaure Kali. Dieses Metall würde mit dem salzsauren Kali in dem Verhältniſs 37 : 13 oder 3 : 1 verbunden seyn. Es handelt sich nunmehr nur noch darum, die Menge Wassers und Salzsäure zu bestimmen, welche sich während dieser Operation entwickeln, um jene des Sauerstoffs zu finden.

§. 13.

Schwefelung des Iridiums.

100 Th. salzsaures Ammoniak-Iridium mit eben so viel Schwefel vermengt, und in einer Retorte nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt, lieferten 60 Th. eines schwarzen klebrigen Pulvers, das verbrannte, als man es erhitzte, nach Art der Schwefelmetalle.

Wir haben weiter oben gesehen, dafs 100 Th. dieses Salzes 42—45 Procent Metall gaben; diese werden demnach, indem ich das letztere Resultat als das richtigere annehme, 15 Th. Schwefel aufgenommen haben: daraus folgt, dafs 100 Th. Metall $33\frac{1}{3}$ Schwefel aufnehmen.

Tennant äufserte, dafs er den Schwefel mit dem Iridium nicht habe vereinigen können, wahrscheinlich weil er eine directe Verbindung versucht haben wird; allein es verhält sich anders mit seinem dreifachen Ammoniaksalze.

§. 14.

Legirungen des Iridiums mit einigen andern Metallen.

Blei und Iridium.

8 Th. Blei und 1 Th. Iridium auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, vereinigten sich, sobald als das Blei weifsglühend wurde.

Die Dehnbarkeit des Blei's wurde durch diese Quantität Iridium nicht zerstört; aber seine Härte und seine Weifse wurden auf eine sehr merkliche Art vermehrt. Diese Legirung wird durch die

Salpetersäure angegriffen, welche das Blei auflöst und das Iridium in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückläſst.

Kupfer und Iridium.

4 Th. Kupfer und 1 Th. Iridium vereinigten sich, als das geschmolzene Kupfer zum Weiſsglühen kam. Die Verbindung ist dehnbar, aber viel härter als das reine Kupfer; die Farbe ist blaſsroth, auf dem Feilstrich weiſs scheinend. Sie verhält sich eben so wie die Legirung aus Iridium und Blei zur Salpetersäure; das Kupfer löst sich auf und das Iridium bleibt zurück; indessen scheint doch die Salpetersäure auch etwas weniges Iridium aufzulösen; denn die Flüssigkeit war grün statt blau zu seyn.

Zinn und Iridium.

4 Th. Zinn und 1 Th. Iridium geben eine Legirung von matt weiſser Farbe, leicht krystallisirbar, hart, aber hämmerbar. Das Iridium vereinigt sich nur mit dem Zinne, wenn dieses weiſsglüht.

Silber und Iridium.

2 Th. feines Silber und 1 Th. Iridium wie die vorigen erhitzt mittelst des Blasrohrs, haben sich nicht vollkommen vereinigen können; weil wahrscheinlich die Quantität des Iridiums zu groſs war.

Ich versuchte die Verbindung zu bewerkstelligen mittelst des durch Sauerstoffgas angefachten Blasrohrs; dieses gab mir Gelegenheit, eine sehr merkwürdige Erscheinung zu beobachten, die Verflüchtigung des Silbers.

Es erhob sich nämlich während dieser Operation ein gelblichweifser äufserst reichlicher Rauch, und die Flamme, welche von der Kohle ausging, bildete einen Kegel, dessen Grundfläche gelb, die Mitte purpur, und die Spitze blau gefärbt war. Endlich, kurze Zeit hierauf, blieb in der Grube der Kohle nur reines Iridium zurück.

Da ich eine so merkwürdige Erscheinung noch nicht gesehen hatte, so erwachte in mir der Wunsch, das Silber allein demselben Versuche auszusetzen.

Ich nahm defshalb vier Grains davon, erhitzte sie in dem Grübchen einer Kohle, mittelst des durch Lebensluft angefachten Blasrohrs, und in weniger als einer Minute war alles zerstreut worden: während dieser Operation sammelte man einen Theil dieses Dampfes in ein darüber umgestürztes Glas. Es bildete darinnen einen bräunlichgelben Ueberzug, welcher sich gröfstentheils in schwacher, kalter, Salpetersäure auflöste. Diese Salpetersäure gab hierauf einen reichlichen Niederschlag durch Kochsalzauflösung. Der gröfste Theil des Silbers verbrannte, indem er sich so verflüchtigte: wenigstens die gelbe Farbe der Flamme, jene der verdichteten Dämpfe und ihre kalte Auflösung in verdünnter Salpetersäure, scheinen dieses zu beweisen.

Die Chemiker, Probirer und Schmelzer wissen, dafs das Silber flüchtig ist; aber ich bin überzeugt, dafs sie weit entfernt sind zu glauben, dafs es diese Eigenschaft in einem so hohen Grade besitzt: dieses sollte wohl ein Gegenstand des Nachdenkens für diejenigen werden, welche das Silber abtreiben und schmelzen.

Die Hämmerbarkeit, welche das Iridium den Legirungen, in die es eingeht, mittheilt, sollte vermuthen lassen, dafs dieses Metall nicht sehr spröde seyn würde, wenn man die Theile desselben durch den Flufs vereinigen könnte, oder dafs gewisse spröde Metalle die Streckbarkeit derjenigen, welche diese Eigenschaft besitzen, nicht viel vermindern, indem sie sich mit ihnen verbinden. Es ist gewifs, dafs das Zinn mit Kupfer in dem nämlichen Verhältnifs als das Iridium vereinigt, die Eigenschaften der Legirung merklich verändert *).

Tennant bemerkte, dafs das Iridium weder die Farbe, noch die Streckbarkeit des Goldes und des Silbers veränderte, und dafs es nicht möglich sey, es von diesen Metallen durch die gewöhnlichen Scheidungsprocesse zu scheiden, welches leicht wegen der Eigenschaften, die es besitzt, vorauszusehen wäre.

Die eigenthümlichen Charaktere des Iridiums sind demnach: 1) eine graulichweifse Farbe, 2) aufserordentlich schwer schmelzbar zu seyn, 3) je nachdem sein Oxydationsgrad ist, blaue, purpurfarbene oder gelblichrothe Auflösungen, sowohl in den Säuren als in den Alkalien, zu liefern. 4) Durch die gewöhnlichen Säuren gar nicht, und selbst durch die Salpetersalzsäure nur sehr wenig angegriffen zu werden. 5) Dreifache Salze zu bilden von schwar-

*) Seitdem ich diese Abhandlung vorgelesen habe, ist es mir gelungen, eine kleine Quantität Iridium zu schmelzen; ich habe dabei die Erfahrung gemacht, dafs es in der That einen gewissen Grad von Dehnbarkeit besitzt.

gen Farbe, die schwer auflöslich in Kali und Ammoniak sind, wenn es auf der rothen Oxydationsstufe in den Säuren aufgelöst sich befindet.

§. 15.

Eigenschaften des Osmiums.

Das Osmium hat diesen Namen erhalten, wegen des starken Geruchs, den sein Oxyd verbreitet; eine Eigenschaft, welche *Fourcroy* und ich, im Februar 1804 entdeckten.

Da dieses Metall flüchtig ist, oder vielmehr, da es sich sehr leicht in einer niedern Temperatur oxydirt; so war es nicht möglich, es zu schmelzen, und folglich seine Farbe und sein spec. Gewicht kennen zu lernen.

Was die Farbe betrifft, so glaube ich, aus einigen Erscheinungen zu schliefsen, dafs sie blau ist; diese Erscheinungen sind folgende: in dem Augenblick, wo das Osmium durch Zink aus seiner Auflösung niedergeschlagen wird, nimmt diese letztere eine Purpurfarbe an, welche alsbald prächtig blau wird, und endlich sondert sich diese blaue Farbe vom Wasser ab, und fällt als ein Pulver, welches schwarz scheint, nieder.

Wenn man das Osmium, so wie es durch das Zink niedergeschlagen worden, der Wärme aussetzt, hierauf blofs wäscht und trocknet: so erhält man, wie man weiter unten sehen wird, ein weifses Oxyd, welches sich verflüchtigt in dem Hals der Retorte, wo es sich krystallisirt; und alsdann eine leichte Schicht eines Stoffs, der blau ist in der Reflexion und grün in der Refraction. Der Theil,

welcher sich nicht verflüchtigt, erscheint schwarz; indessen könnte es wohl möglich seyn, daſs die blaue Farbe nicht dem Metalle selbst zugehöre, sondern einem Suboxyd.

Das Osmium, welches in einer Retorte erhitzt worden, nimmt, wenn man es auf einem harten und polirten Körper reibt, eine kupferrothe Oberfläche an, wie geriebener Indig.

Da wir bis jetzt das Osmium nur als ein sehr feines Pulver erhalten konnten, so scheint es uns sehr leicht; aber wenn es möglich wäre, es zu schmelzen, so würde es vielleicht das nämliche specif. Gewicht wie eines der älter bekannten Metalle haben.

Wir haben noch keine Versuche angestellt, welche beweisen, daſs das Osmium flüchtig sey, weil das wenige, was man davon hatte, nur bisher in kleinen gläsernen Gefäſsen erhitzt werden konnte, welche keine groſse Hitze ohne zu schmelzen aushalten konnten; es ist indessen wahrscheinlich, daſs es bei einem nicht sehr hohen Hitzgrade sich verflüchtigen würde; denn wir haben noch kein Beispiel, daſs Metalle, welche flüchtige Oxyde liefern, nicht selbst flüchtig wären: der blaue Sublimat, welcher sich an dem obern Theil der Geräthschaft bildet, worin man das Osmium erhitzt, spricht für diese Meinung.

Wenn man das Osmium in Berührung mit der Luft erhitzt, so säumt es nicht, gänzlich zu verschwinden; aber man muſs diese Erscheinung nicht für eine bloſse Verflüchtigung des Metalls halten; es ist eine wahre Verbrennung, welche man leicht

erkennt an dem erstickenden Geruch des Osmium-oxyds, der sich in der Luft verbreitet.

Ich habe 1 Gramme Osmium dem Feuer ausgesetzt in einer verkütteten gläsernen Retorte von 12 Cub. Zoll Inhalt, in welche ein Rohr, das in Wasser ging, angebracht war, um die Dämpfe, welche sich nicht verdichten, zu sammeln.

Der Boden der Retorte glühte noch nicht roth, als sich in dem Halse derselben sehr schöne weiſse und glänzende Krystalle bildeten; einige Zeit nachher, so wie die Hitze sich vermehrte, entstand ein blauer Anflug an der Wölbung der Retorte.

Die Bildung dieser Materien und besonders der ersten hört bald auf, weil sie die Berührung der Luft nöthig hat, welche in einem so kleinen Gefäſse bald mangelt; als der Apparat erkaltet war, hatte man den Hals der Retorte, nahe wo die weiſsen Krystalle sich befanden, abgesprengt, um sie leichter erhalten zu können. Die Luft der Retorte war so sehr von den Dünsten dieses Metalls angeschwängert, daſs, als sie heraus fuhren, ich beinahe erstickt wäre.

Die Krystalle selbst hatten einen so starken Geruch, daſs man nicht ohne schmerzhafte Empfindung davon einathmen konnte.

Das Osmium, welches sich nicht verflüchtigt hatte, verbreitete auch einen hinlänglich kenntlichen Geruch; aber ich vermuthe, daſs dieses von einem Theil der mit dem Oxyde angeschwängerten Luft, welche es während des Abkühlens absorbirt hatte, herrührt: dieser Rückstand wog nicht mehr als 0,35 Grammen; und die Menge des sublimirten

Oxyds reichte bei weitem nicht hin, den angewandten Gramm Osmium zu ergänzen, weil ein Theil in das Wasser der Flasche übergegangen war, wo er durch die Luft mit fortgerissen wurde.

Es wird nach dem Resultate dieses Processes scheinen, dafs sich Osmiumoxyd nur nach Maafsgabe der damit in Berührung kommenden Quantität Luft bildet; welches mit dem, was man über die Oxydation der Metalle weifs, übereinstimmt.

Indessen bin ich geneigt zu glauben, dafs das weifse in dem gegenwärtigen Falle erhaltene Oxyd nicht ganz der Luft in dem Gefäfse zuzuschreiben ist; denn es bildet und verflüchtigt sich in einer so wenig hohen Temperatur, dafs man nicht begreift, wie die Verbindung Statt haben könnte.

Ich möchte lieber annehmen, dafs das Osmium so wie es durch Zink gefället wird, noch eine kleine Quantität Sauerstoff zurückhalte, welcher durch eine gelinde Wärme sich mit einem Theil des Metalles allein verbindet, und es dadurch flüchtiger macht.

Diese Vorstellung scheint sich zu bestätigen durch die folgende Beobachtung. Wenn man das Osmium aus seiner Auflösung mittelst Zink niedergeschlagen, und mehrere Male mit Wasser gewaschen hat, das selbst mit Schwefelsäure verstärkt worden; so verbreitet sich kein Geruch, so lange es kalt ist; aber wenn man es einer Temperatur von 36 bis 40 Graden aussetzt: so entwickelt sich der Geruch eine Zeit lang.

Aber der stärkste Beweis ist der, dafs das Osmium, welches Oxyd durch die Destillation herge-

geben hat, hierauf keines mehr in der nämlichen Temperatur liefert, obgleich man ihm dieselbe Quantität Luft darbietet.

§. 16.

Untersuchung des Osmiumoxyds.

Dieses Oxyd ist weifs, durchsichtig und sehr glänzend; sein Geschmack ist aufserordentlich stark und ätzend; hat einige Aehnlichkeit mit dem der ätherischen Oele, und besonders mit dem Gewürznelkenöl; sein Geruch ist gleich unerträglich. Es ist schmelzbarer als das Wachs; biegsam wie dieses und aufserordentlich flüchtig. Sobald als es einen vegetabilischen oder thierischen Stoff berührt, färbt es diesen schwarz, besonders wenn es feucht ist. Es ist leicht auflöslich im Wasser, und seine Auflösung wird blau durch Galläpfeltinctur und durch viele andere vegetabilische Stoffe.

§. 17.

Wirkung der oxydirten Salzsäure.

In eine ohngefähr ein halbes Litre haltende Flasche, worein ich eine Gramme Osmium that, liefs ich oxydirtsalzsaures Gas strömen; wovon das Ueberschüssige in einer Kaliauflösung aufgefangen wurde. Kurz nachher, als das Osmium mit dem oxydirtsalzsaurem Gase in Berührung gewesen war, schien es zu zergehen, eine sehr schön grüne sehr intensive Farbe annehmend; endlich löste es sich gänzlich auf und erzeugte eine kleine Menge einer braunrothen Flüssigkeit. Die Kaliauflösung nahm eine gelbe Farbe und einen Osmiumgeruch an, der sich mit dem der oxydirten Salzsäure vermischte.

Als ich die Flasche, welche die erwähnte Flüssigkeit enthielt, öffnete, entband sich daraus ein weißer sehr dicker Dampf, der einen unausstehlichen Osmiumgeruch, vermischt mit dem der oxydirten Salzsäure, hatte. Um diese Flüssigkeit der Flasche, ohne davon viel zu verlieren, abziehen zu können, goſs ich eine gewisse Quantität Wasser hinzu, und setzte sie den folgenden Versuchen aus:

1) Ein oder zwei Tropfen dieser verdünnten Auflösung in einem Glas Wasser nahm eine sehr dunkelblaue Farbe an durch Hinzufügung von Gallàpfeltinctur.

2) Wenn man eine Zinkstange in diese Auflösung setzt, so sieht man sie alsbald in blau übergehen und schwarze Flocken niederfallen.

Ich muſs bemerken, daſs die grüne der des Chromoxyds ähnlichen Farbe, welche das Osmium im Augenblick seiner Auflösung annimmt, wohl von dem Gemische der Auflösung, welche röthlichgelb ist, mit einem Antheil des Metalls, dessen Farbe ich für blau halte, herrühren könnte; und in der That, sobald als die Auflösung wirkt, wird die grüne Farbe schwächer, verschwindet endlich gänzlich und an ihre Stelle tritt eine gelblichrothe Flüssigkeit.

Wenn man das Osmium in Wasser eingerührt hat, um es aufzulösen mittelst oxydirter Salzsäure, so wird es nicht grün, sondern es entsteht sogleich eine gelblichrothe Flüssigkeit.

Wenn man Ammoniak in diese Auflösung bis zur Sättigung der Säure gieſst, so erzeugt sich ein flockiger, brauner, wenig beträchtlicher Niederschlag, und die Flüssigkeit geht ins rein gelbe über, den

Geruch, welcher dem Osmium eigen ist, beibehaltend.

Dieser Niederschlag wird fast ganz vom Eisen erzeugt, das ohne Zweifel vom Zinke herrührt.

Gemeine Salzsäure und Osmium.

Das Osmium löst sich in Salzsäure mittelst gelinder Wärme auf. Die Auflösung ist anfänglich grün; aber sie wird bald röthlichgelb: wenn man der Salzsäure einige Tropfen Salpetersäure zufügt: so erfolgt die Auflösung geschwinder, so dafs man kaum den Uebergang des Grünen in das Rothgelbe bemerkt.

Während dieser Auflösungen verflüchtigt sich immer viel Osmium, selbst wenn sie in der Kälte gemacht wurden, so wie dieses der Versuch mit der oxydirten Salzsäure beweiset.

Dem Wunsche *Davy's* gemäfs, habe ich versucht, aber vergebens, das Osmium mit dem Jodin zu vereinigen. Indem ich das Gemeng dieser beiden Stoffe in einer gläsernen Röhre erhitzte, sonderte sich das Jodin in violetten Dämpfen ab, die sich am obern Theil der Röhre anlegten, während das Osmium am Boden zurückblieb, ohne die mindeste Veränderung erlitten zu haben.

Die Leichtigkeit, womit sich das Osmium in den Säuren auflöst, ist, wie mir scheint, ein sicherer Beweis, dafs es in dem Platinerze mit irgend einem Stoffe verbunden ist, welcher es gegen die Wirkung dieser Auflösungsmittel schützt. Dieser Stoff kann kein anderer als das Iridium seyn, da er es ist, der zuletzt der Auflösung widersteht.

Die Verbindung des Osmiumoxyds mit den im Wasser aufgelösten Alkalien hat eine gelbe Farbe.

Obgleich das Osmiumoxyd keine sauren Eigenschaften zeigt, so scheint es doch, dafs es sich mit den Kalien verbindet, und dafs es auf irgend eine Weise durch diese Verbindung fixirt ist. Nothwendig müfste, wenn dieses nicht der Fall wäre, dieses Metall völlig entweichen, wenn man das schwarze Pulver in Schmelztiegel mit Kali oder Salpeter in der Rothglühhitze behandelt.

Diese Meinung wird dadurch unterstützt, dafs irgend ein Alkali der wässrigen Osmiumauflösung zugesetzt, den Geruch um vieles vermindert, der sich aber von Neuem wieder entwickelt durch Sättigung des Alkali mittelst einer Säure.

Die geringe Menge Osmium, die ich mir bis jetzt habe verschaffen können, und die grofse Oxydirbarkeit dieses Metalls gestatteten mir noch nicht, zu prüfen, ob es sich mit dem Schwefelphosphor und andern Metallen würde vereinigen können; aber diese Verbindungen würden übrigens blofs ein Gegenstand der Neugierde seyn.

Die unterscheidenden Eigenschaften des Osmiums sind: sich bei einer niedrigen Temperatur zu oxydiren, und zu erzeugen ein aufserordentlich flüchtiges Oxyd, das riechbar, schmelzbar, krystallisirbar, auflöslich im Wasser ist, und dessen Auflösung eine blaue Farbe durch Galläpfeltinctur und durch eine hineingetauchte Zinkstange annimmt; endlich mit den Alkalien gelbe Verbindungen hervorzubringen.

Analyse des Lautenthaler Schwefelzinks.

Von

DU MENIL, Apotheker zu Wunstorf.

Einige physische Kennzeichen.

Es hat eine röthlichbraune Farbe; eine in verschiedener Richtung durchgehende blättrige Textur. Es ist leicht zersprengbar und halbhart. Es zeigt auf den Spaltungsflächen starken Glanz, keine Durchscheinheit an den Kanten; sein specifisches Gewicht beträgt 4,061. Es giebt ein hellbraunes Pulver.

Analyse.

Funfzig Gran der sehr fein zerriebenen Blende übergoſs ich mit verdünnter Salpetersäure, und lieſs sie ein Paar Tage in der Kälte damit stehen. Es fand keine merkliche Einwirkung der Säure Statt; indessen war ein schwacher Geruch nach Hydrothionsäure bemerkbar *). Obgleich ich dieses Gemisch nur schwach erwärmte, so brachen dennoch

*) Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,200 specifischem Gewichte mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und einer Temperatur von $+\frac{6}{100}$.

alsbald häufige Dämpfe von Salpetergas hervor, und es sonderte sich neben der wasserhellen Flüssigkeit eine ockergelbe, wie geronnene, Masse ab. Letztere wurde mit einem gläsernen Pistill zerrieben, die Flüssigkeit durch das Filter getrennt und vorerst bei Seite gesetzt.

B. Den gelben wohlausgewaschnen Rückstand trocknete ich hierauf in mäßsiger Wärme, er wog 30,5 Gran; ich erhitzte ihn über der Spirituslampe, wodurch er kaum einen Anfang von Schmelzung erlitt. Schwefeldämpfe ausstiefs und brannte. Das Gewicht nach dieser Operation betrug 26 Gran; der Verlust 4,5 ist also auf Rechnung des Schwefels zu setzen.

Obige 26 Gran behandelte ich abermals mit Salpetersäure, wiederholte das Erhitzen des Rückstandes u. s. w. bis alles in der Salpetersäure übergegangen war; es kamen dadurch noch 4,05 Gran in die Rubrik des Schwefels.

C. Die sämmtlichen Flüssigkeiten, welche das Zink der Blende als Oxyd und den Schwefel derselben als Schwefelsäure enthalten mufsten, vermischte ich bis nahe vor der Sättigung mit kohlensaurem Natron, und vollzog die Präcipitation des Eisens durch einen starken Ueberschufs an Ammoniak *). Der Niederschlag wog nach dem Glühen 5,75 = 4,04 regulinischen Eisens.

*) Bei der Fällung wird ein grofser Theil des Zinkoxyds zugleich, und zwar gallertartig, niedergeschlagen, verschwindet aber wieder durch einen Ueberschufs des Ammoniaks, indem das Eisenoxyd allein in der Flüssigkeit schwimmend übrig bleibt. Es ist daher nöthig von ersterem so viel hinzuzugeben, bis man nach star-

D. Das ammoniakalische Filtrat verdunstete ich nun siedend bis zur Trockne, zerrieb den Rückstand, digerirte ihn anhaltend in einer dem Kochgrad nahen Temperatur und trennte das weisse Sediment im Filter. Nach dem Aussüfsen, Trocknen und Glühen fand sich sein Gewicht genau 35,75 = 28,79 metallischen Zinks.

E. In einer früheren Untersuchung war mir die fernere Prüfung auf Zink der Flüssigkeit D entgangen, weil ich in der trefflichen *Thomson*'schen Analyse über die Zuallanische Blende, der ich gefolgt bin, nichts darüber gesagt fand, auch vermuthete ich in der That keinen Rückhalt in derselben, weil sie keine Spur freien Ammoniaks mehr enthielt; nichts destoweniger gab kohlensaures Ammoniak noch einen beträchtlichen blendend weifsen Niederschlag, der scharf getrocknet 9,25 und geglühet 6,77 Gran wog = 5,45 metallischen Zinks.

Der vom Zink und Eisenoxyd gesonderten und mit Salpetersäure bis zum hervorstechenden sauren Geschmack versetzten Flüssigkeit gofs ich eine hinreichende Menge salzsaurer Bariaauflösung hinzu, wodurch ein Präcipitat von 23,50 = 3,03 Schwefel entstand.

Diesemnach enthalten jene 50 Gran Lautenthaler Schwefelzinks:

	in 50	in 100
Schwefel	11,58	23,16
Zink	34,24	68,48
Eisen	4,04	8,08
	49,84	99,72

kem Schütteln keine Verringerung der braunen Flocken mehr wahrnimmt.

Bei dieser Analyse, welche ich vor $1\frac{1}{2}$ Jahren meinem verehrten Freunde, den Herrn Hofr. *Vogel* in München mittheilte, bemerkte ich, es sey mir die w[illegible] Farbe des geglüheten Zinkoxyds aufgefallen, weil ich solchen nach meinen eignen und anderer Erfahrungen stets gelblich bekommen hatte. Etwas mehr Aufmerksamkeit würde mich auf die Entdeckung des Kadmium geleitet haben.

Vergebens habe ich daran gearbeitet, das Zink aus dieser Blende auf pyrochemischem Wege darzustellen, weil dieses Metall jetzt im Grofsen benutzt wird, und obiges Mineral sich sehr häufig am Harz befindet.

Eisen scheint eine partielle Zersetzung darin zu bewirken, denn durch den Zusatz desselben erhielt ich circa $\frac{1}{30}$ metallischen Zinks in sehr heftiger Hitze.

Das erhaltene Zinkoxyd unterliefs ich nicht, auch auf Kadmium zu prüfen; es enthielt aber nichts von demselben.

Ueber den Einfluſs der Abweichung der Sonne auf den Anfang der Aequatorial-Regen.

Von
A. von HUMBOLDT *).

Aus dem Annal. de Chim. et de Phys. Tom. VIII. Jun. 1818 p. 179. übers. vom Dr. *Kapp*.

Von allen Wissenschaften, welche die Naturphilosophie (philosophie naturelle) und die Naturgeschichte der Erde umfassen, ist die Meteorologie am langsamsten fortgeschritten. Dieſs rührt indessen nicht sowohl von der Unvollkommenheit der Instrumente und der geringen Anzahl genauer Beobachter her, als von der Unzulänglichkeit der bisherigen Beobachtungs-Methoden, und der groſsen Schwierigkeit, die veränderlichen und wechselnden Erscheinungen vom Einflusse störender Ursachen zu befreien. Man darf sich nicht schmeicheln, auf einmal eine Menge so verwickelter Probleme lösen zu können. Alle Veränderungen, welche das von unter sich innigst verbundenen Umständen abhängige Luftmeer darbietet, können wir höchstens bis

*) Auszug aus einer in dem Institut am 29. Jun. 1818 vorgelesenen Abhandlung.

auf die sogenannten *mittleren Bewegungen* der Atmosphäre bestimmen, um durch die Vergleichung einer großsen Anzahl einzelner Beobachtungen einen gewissen Typus in der Aufeinanderfolge der Erscheinungen zu erkennen, und besonders die Wirkungen der Sonnenthätigkeit als die Ursache kennen zu lernen, welche am stärksten auf alle Veränderungen der Dichtigkeit, Temperatur, Feuchtigkeit und electrischen Spannung einwirkt. Ich habe mich demnach sogleich damit beschäftigt, die Vertheilung der Wärme auf der Erdkugel zu studiren und den Einfluſs störender localer Ursachen empirischen Gesetzen zu unterwerfen. Das Studium dieser Gesetze, welche ich in meiner Abhandlung über die *isothermischen Linien* *) der Akademie der Wissenschaften vorgelegt habe, läſst die Beziehungen erkennen, durch welche eine groſse Anzahl von Erscheinungen vereinigt werden. Unter den Erscheinungen, welche von dem Eintritt der Jahrszeit der Aequatorial-Regen an, die ich heute auseinandersetzen werde, beständig verbunden vorkommen, giebt es nun eine ähnliche Verwandtschaft.

Die *Meteorologie der heiſsen Zone* kann um so viel mehr Licht über die *Meteorologie der gemäſsigten Zone* verbreiten, als die Abwesenheit einer groſsen Anzahl störender Ursachen zwischen den Wendekreisen die wahren Gesetze, welchen die Natur unterworfen ist, leichter erkennen läſst. In der That hat man die, von welchen die kleinen stündlichen Barometer-Veränderungen abhängen, sogleich unter der heiſsen Zone gefunden. Sie wür-

*) Vergl. dieses Journal XX. S. 518. Kp.

den noch lange Zeit der Aufmerksamkeit der Physiker entgangen seyn, wenn die periodischen Schwingungen der Atmosphäre nur in der Zone der veränderlichen Climate studiert worden wären. Man bemerkt in diesen Climaten nur im Durchschnitt von einer grofsen Anzahl Beobachtungen, was sich unter dem Aequator, Stunde für Stunde, frei vom Einflusse störender Ursachen darstellt. Wenn man, wie ich glaube, nicht dahin kommt, die Wirkung des Mondes auf unsren Luftocean mit Genauigkeit auszumitteln, so wird man diese wichtige Entdeckung nur den in den Tropenländern gemachten mittleren Beobachtungen verdanken.

Eben so, wie es über dem Polarkreise zwei Jahrszeiten des Tages und der Nacht giebt, theilt sich auch das Jahr in der Aequinoctial-Gegend in zwei grofse Jahrszeiten, die der Trockenheit und die der Feuchtigkeit, oder, wie die Indianer am Orenoceo in ihrer Sprache sehr bedeutend sagen, die *der Sonnen* und die *der Wolken*. Dem Physiker ist es äufserst interessant, den Gang der meteorologischen Erscheinungen während des Uebergangs von einer Jahrszeit zur andern zu verfolgen. Da in dem Theile der gemäfsigten Zone, wo beinahe kein Schnee fällt, und die mittlere Temperatur bis auf 19° oder 20° steigt, die Winter eine wahre Regenzeit sind, so könnte man glauben, dafs die Regen der Tropenländer mit dem Winter der gleichnamig gemäfsigten Zone zusammenfallen müfsten. Man weifs indessen seit langer Zeit, dafs es nicht so ist, sondern dafs die in der heifsen Zone so regelmäfsigen Regen-Epochen an den Lauf der Sonne gebunden sind, und dafs sie viel häufiger

nördlich vom Aequator eintreten, wenn dieses Gestirn zum Wendekreise des Krebses kommt.

Der Anfang der Regen fällt mit mehrern andern Erscheinungen zusammen, z. B. mit der Unterbrechung der periodischen Winde und mit einer ungleichen Vertheilung der electrischen Spannung in der Luft. In dem Maafse als die Sonne in der nördlichen Aequatorial-Zone sich dem Zenith nähert, treten Windstillen oder Süd-Ost-Winde an die Stelle der Nord-Ost-Winde. Die Durchsichtigkeit der Luft verringert sich schon, ohne dafs ihre Temperatur merklich abnimmt; die Sterne fangen bei 20° Höhe über dem Horizont an zu funkeln, weil nach der, auf das Gesetz der Einschiebungen gegründeten, scharfsinnigen Erklärung von *Arago* die verschiedenen unter sich parallelen Schichten der Atmosphäre nicht mehr dieselbe Dichtigkeit und gleiche Brechung haben. Dann sammeln sich die Dünste in Wolken, und man findet nicht mehr zu jeder Stunde des Tags in den niedern Regionen der Atmosphäre Zeichen von positiver Electricität. Der Donner läfst sich hören; Güsse von Regen fallen bei Tage, und die Windstillen sind nur durch heftige Winde unterbrochen, welche vom entgegengesetzten Pole wehen, d. h. durch Süd-Ost-Winde in der nördlichen und Nord-Ost-Winde in der südlichen Aequatorial-Zone.

Diese Veränderungen sind nicht blofs dem innern America eigenthümlich; man bemerkt sie auch im Innern von Africa, wo sie dem Scharfblicke *Mungo-Park's* nicht entgangen sind. Dieser verständige Reisende berichtet, dafs es nördlich vom Aequator zu regnen aufhört, wenn der Süd-West-

Wind in den Nord-West-Wind übergeht. Da nun die Passatwinde durch die Sonnenwärme in Verbindung mit der Bewegung der Rotation der Erde entstehen, so habe ich in der ungleichen Vertheilung der Wärme, welche nach der Veränderung der Abweichung der Sonne wechselt, die Lösung der Aufgabe gesucht, welche den Anfang der Regenzeit in jeder Hemisphäre darbietet. Bevor ich indessen diese Untersuchung beginne, will ich sogleich den Gang der atmosphärischen Erscheinungen, welche beständig mit ihnen verbunden sind, angeben.

Nichts kommt nördlich vom Aequator der Reinheit der Atmosphäre gleich vom Monat December bis zum Monat Februar. Der Himmel ist dann ohne Wolken, und zeigt sich eine, so ist das eine Erscheinung, welche die ganze Aufmerksamkeit der Einwohner in Anspruch nimmt. Der Ost- und Ost-Nord-Ost-Wind wehet sehr stark. Da er immer Luft einer und derselben Temperatur herbeiführt, so ist nicht anzunehmen, dafs die Dünste durch Erkältung sichtbar würden. Gegen das Ende des Februars und den Anfang des März ist das Blau des Himmels weniger stark, das Hygrometer zeigt nach und nach eine gröfsere Feuchtigkeit, die Sterne sind zuweilen durch eine leichte Schicht von Dünsten verhüllt, ihr Licht ist nicht mehr ruhig und planetarisch: man sieht sie von Zeit zu Zeit 20° über dem Horizonte funkeln.

In dieser Epoche wird der Wind weniger stark, weniger regelmäfsig und er ist öfters durch *Windstillen* in den niedern Regionen der Atmosphäre (calmes plats) unterbrochen. Wolken häufen sich

gegen Süd - Süd - Ost. Sie erscheinen wie ferne Gebirge in scharfen Umrissen. Von Zeit zu Zeit sieht man sie sich vom Horizont entfernen, und das Himmelsgewölbe mit einer Schnelligkeit durchlaufen, welche der Schwäche des Windes, der in den untern Schichten der Luft herrscht, keinesweges entspricht. Gegen das Ende des März wird die südliche Gegend der Atmosphäre durch kleine electrische Explosionen erhellt. Wie phosphorescirende Scheine sind sie bloſs mit einer Gruppe von Dünsten umgeben. Von nun an streicht von Zeit zu Zeit der Passatwind, und in manchen Stunden nach West und Südwest. Das ist dort ein sicheres Zeichen von der Annäherung der Regenzeit, welche am Orenocco gegen das Ende Aprils beginnt. Der Himmel fängt an sich zu verhüllen, das Blau verschwindet, und eine graue Farbe verbreitet sich einförmig. Zu gleicher Zeit nimmt die Wärme der Atmosphäre gradweise zu, und bald sind es nicht mehr Wolken, sondern verdichtete Dünste, welche das Himmelsgewölbe bedecken. Die heulenden Affen fangen an, ihr Klaggeschrei lange vor Sonnenaufgang hören zu lassen. Die atmosphärische Electricität, welche während der Zeit der groſsen Trockenheit (vom December bis zum März) bei Tage ohne Ausnahme eine Abweichung von 1,7 bis 2 Linien in dem *Voltaischen* Electrometer hervorbrachte, wurde vom Monat März an auſserordentlich veränderlich. Während der ganzen Tageszeiten habe ich keine bemerkt; während in manchen Stunden die Hollunderkugeln des Electrometers auf 3 — 4 Linien divergirten. Die Atmosphäre, welche im Allgemeinen, in der heiſsen Zone, wie in der gemäſsigten, in dem positiv elec-

trischen Zustande sich befindet, geht abwechselnd während acht bis zehn Minuten in dem negativ electrischen über. Die Regenzeit ist die Zeit der Gewitter; und doch haben mir eine große Anzahl 3 Jahre hindurch angestellter Versuche gezeigt, dafs man gerade in dieser Gewitterzeit eine geringere electrische Spannung in den niedern Gegenden der Atmosphäre findet. Sind die Gewitter die Wirkung dieser ungleichen Last von verschiedenen übereinander liegenden Luftschichten? Was verhindert die Electricität, in eine seit dem Monat März feuchter gewordene Luft gegen die Erde zu herabzusteigen? In diesem Zeitpuncte scheint die Electricität, statt in der ganzen Atmosphäre verbreitet zu seyn, über der äufsern Hülle (enveloppe) auf der Oberfläche der Wolken angehäuft zu seyn. Nach *Gay-Lussac* führt die Bildung des Gewölks selber die Flüssigkeit gegen die Oberfläche. Das Gewitter bildet sich in den Ebenen nach dem Durchgang der Sonne durch den Meridian, also kurz nach dem Augenblick des *Maximums* der täglichen Wärme unter den Wendekreisen. Aufserst selten hört man im Innern des Landes während der Nacht den Donner rollen, oder am Morgen vor Mittag. Die nächtlichen Gewitter sind nur gewissen Flufsthälern eigen, welche ein besonderes Clima haben.

Oder, welches sind die Ursachen von dieser Aufhebung des Gleichgewichts in der electrischen Spannung der Luft, von dieser ununterbrochenen Verdichtung der Dünste in Wasser, von dieser Unterbrechung der Winde, diesem Anfang und dieser Dauer der Regenzeit? Ich zweifle, dafs die

Electricität auf die Bildung der bläschenartigen Dünste Einfluſs habe. Es ist vielmehr die Bildung dieser Dünste, welche die electrische Spannung vermehrt und modificirt. Nördlich und südlich vom Aequator treten die Gewitter oder die groſsen Entladungen zu gleicher Zeit in der gemäſsigten und gleichsamigen äquinoctialen Zone ein. Giebt es eine Wirkung, die sich queer durch's Luftmeer von der ersten dieser Zonen gegen die Tropen fortpflanzt? Wie ist es einzusehen, daſs unter dieser Zone, wo sich die Sonne beständig zu einer so groſsen Höhe über den Horizont erhebt, der Durchgang dieses Himmelskörpers durch den Zenith einen bedeutenden Einfluſs auf die meteorologischen Veränderungen haben kann?

Ich glaube, daſs die Ursache, welche den Anfang des Regens unter den Tropen bedingt, keine locale ist, und daſs eine genauere Kenntniſs der höhern Luftströme die so verwickelt scheinenden Probleme aufhellen würde. Nur, was in den untern Schichten der Atmosphäre vorgeht, können wir beobachten. Die *Anden* sind beinahe in einer Höhe von 2000 Toisen noch bewohnt, und in dieser Höhe wirken die Nähe der Sonne und die Massen der Gebirge, welche die *Untiefen* des Luft-Oceans sind, merklich auf die umgebende Luft ein. Was man auf der Hochebene des Antisana beobachtet, würde man auch bei gleicher Höhe in einem Luftballon finden, wenn man über Llanos oder der Oberfläche des Meeres schwebte.

Wir haben bereits gesehen, daſs die Regen- und Gewitterzeit in der nördlichen Aequinoctial-Zone mit den Durchgängen der Sonne durch den

Zenith *) des Ortes, mit dem Aufhören der Nord-Ost-Winde (brises) und mit den häufigen Windstillen und stürmischen, von einem trüben Himmel begleiteten, Süd-Ost- und Süd-West-Winden (Bendavales) zugleich eintritt **). Reflectirt man nun auf die allgemeinen Gesetze des Gleichgewichts der gasförmigen Massen, welche unsere Atmosphäre ausmachen, so findet man in der Unterbrechung des Stromes, welcher von einem gleichnamigen Pol herweht, in der Erneuerung der Luft unter der Aequatorial-Zone und in der stätigen Wirkung eines feuchten aufsteigenden Stromes eine sehr einfache Ursache des Zusammentreffens dieser Erscheinungen.

Während im Norden des Aequators der Nord-Ost mit aller Stärke bläst, verhindert er die Atmosphäre, welche die äquinoctialen Länder und Meere bedeckt, sich mit Dünsten zu sättigen. Die warme und feuchte Luft der heifsen Zone erhebt und kehrt sich gegen die Pole, während untere Polar-Strömungen, die trocknere und kältere Schichten mit sich führen, in jedem Augenblick die in die Höhe steigenden Luftsäulen ersetzen. Durch diefs beständige Spiel zweier entgegengesetzter Strömungen wird die Feuchtigkeit, weit entfernt, sich zwischen den Tropen anzuhäufen, gegen die kalten und gemäfsigten Gegenden wegge-

*) Diese Durchgänge finden Statt durch den 5° und 10° nördlicher Breite, zwischen dem 5ten und 16ten April und zwischen dem 27ten August und 8ten September.

**) Vergl. meinen politischen Versuch über Neu-Spanien Th. 2. S. 382, 712 und 767.

führt. Während der Zeit der Nord-Ost-Winde, wo die Sonne in den mittäglichen Zeichen steht, bleibt der Himmel in der nördlichen äquinoctialen Zone beständig heiter. Die bläschenartigen Dünste verdichten sich nicht, weil die Luft, unaufhörlich erneuert, sich nicht sättigen kann. In dem Maaſse sich die Sonne beim Eintritt in die nördlichen Zeichen gegen den Zenith erhebt, *mäſsigt* sich der Nord-Ost und hört nach und nach ganz auf. Der Unterschied der Temperatur zwischen den Tropen und der gemäſsigten nördlichen Zone ist dann möglichst unbedeutend: es ist dieſs der Sommer des nördlichen Pols: und wenn die mittlere Temperatur des Winters unter 42° und 52° nördlicher Breite 20° bis 26° des hunderttheiligen Thermometers geringer ist, als die Wärme unterm Aequator, so beträgt dieser Unterschied im Sommer kaum 4° bis 6°. Befindet sich die Sonne im Zenith und hat der Nord-Ost aufgehört, — Ursachen, welche die Feuchtigkeit erzeugen und sie in der nördlichen äquinoctionalen Zone anhäufen, so werden sie auf einmal thätiger. Die Luftsäule, die sich über diese Zone stellt, sättigt sich mit Dünsten, weil sie nicht mehr durch den Polarstom erneuert wird. Die Wolken bilden sich in dieser gesättigten und erkalteten Luft durch die vereinten Wirkungen des Strahlens und der Ausbreitung der aufsteigenden Luft. Diese Luft vermehrt die Wärmecapacität in dem Maaſse, als sie sich verdünnt. Mit der Bildung und Anhäufung der bläschenartigen Dünste sammelt sich auch die Electricität in den hohen Gegenden der Atmosphäre. Das Niederschlagen der Dünste dauert bei Tage fort; hört aber gewöhnlich bei Nacht auf, und oft schon sogar beim

Untergang der Sonne. Die Regengüsse sind dann sehr stark und von electrischen Entladungen begleitet, kurz nach dem *Maximum* der täglichen Wärme. Dieser Stand der Dinge bleibt derselbe bis die Sonne in die mittäglichen Zeichen tritt, und somit in der nördlichen gemäſsigten Zone die Kälte beginnt. Von nun an stellt sich die Strömung des Nordpols wieder ein, weil der Unterschied zwischen der Wärme der äquinoctialen und gemäſsigten Gegenden von Tag zu Tag gröſser wird. Der Nord-Ost bläst stark, die Luft der Tropen erneuert sich und kann den Grad der Sättigung nicht mehr erwarten. Der Regen hört folglich auf, der bläschenartige Dunst zerflieſst, und der Himmel nimmt seine ganze Reinheit und Azurfarbe wieder an. Die electrischen Entladungen lassen sich nicht mehr hören, weil die Electricität in den hohen Luftregionen ohne Zweifel keine solche Gruppen von bläschenartigen Dünsten, ich möchte beinahe sagen, keine solche Einhüllungen der Wolken mehr findet, über welchen sich die Flüssigkeit anhäufen könnte.

Das Verschwinden der Nord-Ost-Winde haben wir eben als die Hauptursache *) der Aequatorial-Regen betrachtet. Diese Regen dauern im Norden und Süden der Linie ebenfalls nur so lange, als die Sonne mit der Halbkugel eine gleich-

*) Ich habe in dieser Untersuchung die gewagten Hypothesen über die Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff und über die der Electricität beigelegte Eigenschaft, bläschenartige Dünste zu bilden und niederzuschlagen, absichtlich übergangen.

namige Abweichung hat. Dabei mufs ich bemerken, dafs, wenn der Nord-Ost nicht weht, nicht immer eine niedrige (plat) Windstille erfolgt, dafs aber die Windstille, besonders nach der Länge auf der Westseite von Amerika durch die Bendavales oder Süd-West- und Süd-Ost-Winde, oft unterbrochen wird. Diese Erscheinung scheint anzudeuten, dafs die feuchten Luft-Säulen, die sich in der Aequatorial-Zone erheben, zuweilen gegen den Südpol abweichen. In der That zeigen die nördlich und südlich vom Aequator in der heifsen Zone gelegenen Länder, während ihres Sommers, so lange die Sonne durch ihren Zenith geht, das Maximum des Temperatur-Unterschieds mit der Luft des entgegengesetzten Pols. Die gemäfsigte südliche Zone hat ihren Winter, während es im Norden des Aequators regnet, und dort eine mittlere Wärme Statt findet, die um 5°—6° gröfser ist, als in der Zeit der Trockenheit, wo die Sonne am niedrigsten steht *). Die Fortdauer des Regens, während die Süd-West- und Süd-Ost-Winde wehen, beweist, dafs die Strömungen des entferntesten Pols in der nördlichen Aequinoctial-Zone, wegen der so grofsen Feuchtigkeit des südpolaren Stromes, nicht so wirken, wie die Strömungen des nächsten Pols. Die Luft, welche diese Strömung mit sich führt, kommt von einer beinahe ganz wasservollen Hemisphäre. Sie durchströmt, um mit dem 8° der

*) Vom Aequator bis zu 10° nördlicher Breite weichen die mittleren Temperaturen der Sommer- und Wintermonate kaum um 2°—3° ab; aber auf der Gränze der heifsen Zone gegen den Wendekreis des Krebses steigen die Unterschiede bis auf 8°—9°.

nördlichen Breite parallel zu werden, die ganze südliche Aequatorial-Zone; sie ist folglich weniger trocken, weniger kalt und weniger geeignet, wie ein *Gegenstrom* zu wirken, die Aequinoctial-Luft zu erneuern und ihre Sättigung zu verhindern, als der südliche Polar-Strom oder der Nord-Ost-Wind *). Man kann annehmen, daſs die *Bendavales* stürmische Winde auf einigen Küsten sind, z. B. auf denen von Guatimala, weil sie nicht die Wirkung eines regelmäſsigen und fortschreitenden Abweichens der Tropenluft gegen den Südpol sind, sondern weil sie mit Windstillen abwechseln, von electrischen Explosionen begleitet sind, und in eigentlichen Windstöſsen ein wiederholtes Stoſsen, eine ungestümme und augenblickliche Aufhebung des Gleichgewichts im Luftocean anzeigen.

Ich habe somit eine der wichtigsten Erscheinungen der Meteorologie der Tropenländer untersucht, indem ich sie in ihrer gröſsten Allgemeinheit auffaſste. So wie die Gränzen der Passatwinde mit dem Aequator keine Parallelkreise bilden **), so läſst sich auch die Wirkung der polaren Strömungen unter verschiedenen Meridianen verschieden wahrnehmen. In derselben Halbkugel sind oft

*) In den zwei gemäſsigten Zonen verliert die Luft ihre Durchsichtigkeit jedesmal, wenn der Wind von dem entgegengesetzten Pole weht, d. h. von dem Pole, der nicht dieselbe Benennung hat, wie die Halbkugel, in der er sich wahrnehmen läſst.

**) S. die histor. Beschreibung meiner Reise Th. I. S. 199 und 237 und meine Abhandlung über die isothermischen Linien S. 114.

in den Gebirgsketten und am Ufer entgegengesetzte Jahrszeiten. Ich könnte mehrere Beispiele dieser Anomalien anführen; allein, um die Gesetze der Natur zu entdecken, muſs man, bevor man die Ursachen localer Strömungen prüft, den *mittlern Stand* der Atmosphäre und den beständigen Typus ihrer Veränderungen kennen.

Ueber einen neuen Pyrophorus.

Vom

Dr. BISCHOF.

Vor einiger Zeit wollte ich reines Blei darstellen, wozu ich vorräthiges schwefelsaures Bleioxyd anwandte, das von der Bereitung des essigsauren Kali, aus schwefelsaurem Kali und Bleizucker herrührte. Ich vermengte defshalb den Bleivitriol mit Kohlenpulver, und brachte ihn in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen. Als der Tiegel zerschlagen worden, fand ich ein klein wenig Blei im metallischen Zustande, der bei weitem gröfsere Theil aber war in Schwefelblei verwandelt. Dieses Schwefelblei wollte ich durch Kali zersetzen; es wurde daher in einer Reibschaale zerrieben und zufälliger Weise auf Papier geschüttet. Bald darauf nahm ich einen brandigen Geruch wahr, und bei näherer Untersuchung fand ich, dafs das Papier, worauf das zerriebene Schwefelblei geschüttet worden, ein wenig verkohlt war. Ich brachte nun meine Finger in das zerriebene Pulver, worin ich eine so beträchtliche Hitze empfand, dafs ich nicht im Stande war, sie auch nur einige Augenblicke darin zu erhalten. Dieselbe Erscheinung zeigte sich,

als ich die noch übrigen Stücke Schwefelblei, welche nicht im mindesten mehr warm waren, zerrieb, und nun genauer darauf Achtung gab was vorging: nach einigen Minuten nahm das rothbraune Pulver, so wie es sich darstellt, wenn es eben zerrieben wird, eine schwärzliche Farbe an, und ging bald ins völlig schwarze über; es wurde beträchtlich heiſs, so daſs das Papier, worauf es gestreuet war, anfing sich zu verkohlen.

Diese Erscheinung war mir nur im ersten Augenblick auffallend; denn mir fiel sogleich ein, daſs mit dem schwefelsauren Bleioxyd, woraus das Schwefelblei bereitet worden, wahrscheinlich noch etwas schwefelsaures Kali verbunden gewesen seyn möchte, welches, wie bei den übrigen Pyrophoren, diese Erscheinung hervorgebracht haben kann.

Da ich noch einen Vorrath an Bleivitriol hatte, der von der Bereitung des essigsauren Kali aus schwefelsaurem Kali und Bleizucker herrührte; so wiederholte ich den ganzen Proceſs noch einmal, besonders in der Absicht, um zu sehen, ob vielleicht zum Gelingen der erwähnten Erscheinung ein bestimmtes Verhältniſs des Kohlenpulvers zum Bleivitriol und ein bestimmter Hitzgrad nöthig wäre. Ich vermengte deſshalb ganz willkührlich, wie in dem vorhergehenden Versuch, Bleivitriol mit Kohlenpulver, und brachte das Gemeng in einem hessischen Schmelztiegel vor dem Gebläse zum Schmelzen. Als die Masse in dünnen Fluſs gerathen war, und ich den Deckel vom Tiegel nahm, fielen zufällig einige kleine Stücke Kohle hinein, worauf alsbald ein heftiges Funkensprühen entstand, wie wenn Salpeter und Weinstein mit ein-

ander verpufft werden, und aus dem Tiegel ein dicker weißer Rauch aufstieg, der brennendes Blei war, wie sich zeigte, wenn ich den Deckel wieder auf den Tiegel setzte. Dieselbe Erscheinung zeigte sich wiederholt, als ich absichtlich kleine Stücken Kohle hineinwarf. Der Tiegel wurde nun aus dem Feuer herausgenommen und ehe er völlig erkaltet war, zerschlagen. Es fand sich wieder ein kleines metallisches Bleikorn, der gröfste Theil aber in Schwefelblei verwandelt. Ich pülverte hierauf eine etwas gröfsere Quantität von dem, unterdessen erkalteten, Schwefelblei, schüttete es auf Papier, und nach einigen Minuten wurde es wieder so heifs, dafs es dasselbe, obgleich es dreifach zusammengelegt war, durch und durch verkohlte: die Erhitzung des Pulvers war so beträchtlich, dafs sie schon in einiger Entfernung merklich war.

Hieraus scheint sich zu ergeben, dafs weder ein bestimmtes Verhältnifs des Schwefelbleis zum Kohlenpulver, noch ein bestimmter Feuersgrad, zum Gelingen dieser Erscheinung nöthig ist.

Die Eigenschaft, sich zu erhitzen, behält dieses Schwefelblei ziemlich lange. Ohngefähr nach 4—6 Stunden zerrieb ich einige an freier Luft gelegene Stücke, und die Erhitzung war noch eben so stark. Ein Schwefelfaden, den ich auf das heifse Pulver brachte, konnte indefs nicht zum Brennen gebracht werden, obgleich der Schwefel vom Faden herabschmolz.

Um Schwefelblei ohne Gegenwart von Kali zu bereiten, und um zu sehen, ob auch dieses ähnliche Erscheinungen darbietet, löste ich 6 Unzen käuflichen Bleizucker in reinem Wasser auf, fil-

trirte die Auflösung und schlug das Bleioxyd durch rectif. Schwefelsäure nieder. 800 Gr. dieses wohl getrockneten Niederschlags wurden mit 200 Gran Kohlenpulver vermengt, in einer hessischen Probirtute über eine Stunde lang der Weifsglühehitze vor dem Gebläse ausgesetzt; allein die Masse kam nicht zum Flusse, obgleich sich sehr viel Blei verflüchtigte, wie der gelbe Anflug an dem, über der Probirtute liegenden Kohlen zeigte. Als die erkaltete Probirtute zerschlagen wurde, fand sich eine schwarze leicht zerreibliche Masse, in welcher sich einzelne kleine reducirte Bleikörnchen befanden. Da ich vermuthete, dafs die nach Verhältnifs zu grofse Menge Kohlenpulver das völlige Zusammenschmelzen verhindert haben möchte: so wiederholte ich den Versuch mit 600 Gr. Bleivitriol, der nur mit 50 Gr. Kohlenpulver vermengt war. Das Gemeng wurde, um das Schmelzen leichter beobachten zu können, in einen hessischen Tiegel gebracht; allein auch diefsmal gelang es mir nicht, die Masse zum Flufs zu bringen: sie sinderte blofs zusammen und es verflüchtigte sich sehr vieles Blei. Auch nachdem etwas Borax zugesetzt worden, kam sie nicht in Flufs: sie zeigte sich blofs, nachdem ich den Tiegel zerschlagen hatte, als eine schwarze zerreibliche Masse, welche das Ansehen von natürlichem Bleiglanz hatte, und einzelne Körnchen von hergestelltem Blei enthielt. Ich wiederholte den Versuch nochmals, indem 500 Gr. Bleivitriol für sich einer starken Hitze ausgesetzt wurden, in der Absicht erst Kohlenpulver beim anfangenden Schmelzen zuzusetzen, wodurch das Verflüchtigen des reducirten Bleies verhindert werden sollte; allein der heftigste Feuersgrad vor dem Gebläse könn-

te die Masse nicht zum Schmelzen bringen. Keines dieser geglühten Pulver zeigte jene pyrophorische Erscheinung.

Hierauf vermengte ich jene 500 Gr. Bleivitriol, die für sich nicht zum Schmelzen zu bringen waren, mit 100 Gr. schwefelsaurem Kali und 50 Gr. Kohle. In einer mäſsigen Hitze kam die Masse zum völligen Fluſs, wobei sich eine beträchtliche Quantität Blei herstellte. Das übrige erzeugte Schwefelblei wurde kalt zerrieben, und auf Papier gestreut, worauf es sich zwar ziemlich stark erhitzte, ohne jedoch wie bei den vorigen Versuchen, das Papier zu verkohlen.

Dieser Versuch zeigt zur Genüge, daſs die pyrophorische Erscheinung jenes Schwefelbleies von dem wenigen schwefelsauren und vielleicht etwas essigsauren Kali herrührte, das mit dem Schwefelblei verbunden bleibt, wenn dieses auf obige Weise bereitet wird. Es bietet daher diese Erscheinung nichts neues dar; denn schon *Suvigny* *) bereitete aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron mit Mehl, und sogar aus Zinkvitriol und Kali mit Mehl, Pyrophorus; *Bergman* und *Scheele* stellten dieses Präparat auf ähnliche Weise dar. Man weiſs gleichfalls schon lange, daſs der Alaun nur dann einen Pyrophorus giebt, wenn er Kali enthält. Die Stelle der Thonerde bei dem gewöhnlichen aus Alaun bereiteten Pyrophor vertritt also bei dem Meinigen das Blei; merkwürdig bleibt es aber immer, daſs eine so geringe Menge Kali, wie in dem von mir angewandten Schwefelblei nur

*) Mem. présent. T. III. p. 180.

enthalten seyn konnte, schon jene Wirkung leistet; und ich zweifle nicht, daſs das Kali in dem gehörigen Verhältnisse mit Schwefelblei, einen vollkommenen Pyrophorus hervorbringen würde.

Der Leser wird sich übrigens erinnern, daſs *Vauquelin* vor Kurzem, bei der Herstellung eines Spieſsglanzerzes mit Weinstein, die Beobachtung machte, daſs die Erzeugung des Kaliums durch die Gegenwart der Metalle begünstigt wird, was mit der von mir beobachteten Erscheinung übereinstimmt *).

---

*) S. d. Journ. B. XXI. S. 219 u. fg.

Darstellung einiger Versuche über das Durchströmen der Gasarten durch Haarröhrchen.

Von

FARADAY.

Mitgetheilt in dem Journal of Sciences and the Arts, Vol. III. p. 354. 1817. *).

Da die Beweglichkeit eines Körpers, oder die Leichtigkeit, mit welcher seine Grundtheilchen (molécules) über einander wegrollen, gänzlich von seinen physischen Eigenschaften abhängt, so wird es nicht schwer seyn, Erscheinungen aufzufassen, welche auf verschiedene Beweglichkeit der einzelnen Gasarten hindeuten. Diese Körper sind sich, die Dichtigkeit ausgenommen, in allen ihren physischen Eigenschaften gleich; man kann daher annehmen, dafs diese einigen Einflufs auf die innern in der Masse des Gases erzeugten Bewegungen hat, und dafs diese Bewegungen im Verhältnifs der Zunahme der specifischen Dichtigkeit aufgehalten werden; da aber diese Annahme noch nie einer entscheidenden Prüfung unterworfen wurde, so verdienen in dieser

*) Uebersetzt aus den Ann. de Chimie et de Phys. Tom. V. p. 298. 1817. vom Dr. *Kapp*.

Beziehung die folgenden Versuche mitgetheilt zu werden.

Der Apparat bestand aus einem kupfernen Gefäſse von ohngefähr 100 Cubikzoll Inhalt, über welchem eine Compressionspumpe angebracht war. Jede zu prüfende Gasart, um's vierfache zusammengepreſst, wurde nach und nach in den Recipienten eingeschlossen, an welchem man zuvor eine sehr feine 20 Zoll lange Thermometerröhre angebracht hatte. Die Zeit, welche das Gas zu seiner Entweichung durch die Röhren brauchte, wurde vermittelst eines Secunden-Pendels bestimmt; der Versuch begann unter einem Drucke gleich vier Atmosphären, und wurde beendigt, als dieser Druck bis auf $1\frac{1}{4}$ Atmosphäre zurückgebracht war. Diesemnach brauchte, um zu entweichen,

die Kohlensäure	156,5 Secunden
das ölerzeugende Gas	135,5
das Kohlenoxyd	133
die gemeine Luft	128
das Steinkohlengas	100
das Wasserstoffgas	57

Diese Versuche sollten beweisen, daſs die Beweglichkeit der Gasarten sich vermindert, wie ihre Dichtigkeit zunimmt. Dieses Resultat wurde auch durch folgende Versuche bestätigt. Ein Rad, das an seiner Peripherie und perpendiculär in seiner Ebene, eine gewisse Anzahl kleiner Flügel hatte, ward nach und nach in die Atmosphären verschiedener Gasarten gebracht. Man gab demselben jedesmal gleiche Schnelligkeit der Umdrehung, und beobachtete, daſs die Dauer seiner Bewegung, wenn diese Kraft zu wirken aufhörte, um so viel gerin-

ger, als die specifische Schwere des Gases gröfser war. So dauerte die Bewegung z. B.

in der Kohlensäure	6	Secunden
in der gemeinen Luft	8	—
im Steinkohlengas	10	—
im Wasserstoffgas	17	—

Man kann daher mit Recht annehmen, dafs die Beweglichkeit eines Gases mit seiner Dichtigkeit im umgekehrten Verhältnisse steht.

Ich habe diese Versuche wegen einiger besonderer Resultate, die sich mir unter geringern Drucken darboten, noch länger fortgesetzt; allein da ich mit der Erklärung aller Erscheinungen noch nicht ins Reine kommen konnte, so werde ich für jetzt in kein gröfseres Detail eingehen; ich bemerke nur, dafs bei schwächerem Drucke zwischen den Dichtigkeiten der Gasarten und den Zeiten ihrer Durchströmung durch kleine Röhren kein Verhältnifs Statt findet. Das ölerzeugende Gas streicht dann eben so leicht als das Wasserstoffgas durch, und zweimal schneller, als Kohlensäure und gemeine Luft; Kohlensäure entweicht viel schneller als Gasarten von minderer Dichtigkeit. Auch unter beträchtlichem Drucke findet man ähnliche Resultate, wenn man die Dicke der Röhre angemessen vermindert; die Wirkungen der Beweglichkeit vermischen sich dann mit andern Ursachen, und die Zeiten der Durchströmung zeigen Unregelmäfsigkeiten, welche wahrscheinlich ihren Ursprung in einem Verluste der Kräfte in der Röhre haben, und den Mathematikern einen interessanten Gegenstand zu Untersuchungen darbieten.

Etwas über essigsaures Silber, und dessen Anwendung zur Darstellung eines reinen Silbers.

Vom
Apotheker DU MENIL in Wunstorf.

Schon vor längerer Zeit hatte ich mir auf einem von *Richter* vorgeschriebenen Wege, essigsaures Kali bereitet — nämlich durch Zersetzung des essigsauren Kalks mittelst schwefelsauren Zinks und des letzteren durch basisches kohlensaures Kuli — um es gelegentlich auf Essigsäure zu benutzen. Da ich hiezu käufliches kohlensaures Kali gebrauchte, und dieses stets Schwefelsäure und Salzsäure enthält, welche also in das essigsaure Kali hineingekommen waren, so suchte ich die davon gewonnene Essigsäure von jenen Beimischungen erst durch essigsaures Blei und darauf durch salpetersaures Silber zu befreien.

Als ich nun, nach Absonderung des durch ein Uebermaafs von essigsaurem Blei bewirkten Niederschlags, salpetersaures Silber anwandte, bemerkte ich, dafs das neue Präcipitat weit voluminöser

war; als es nach dem anzunehmenden Rückhalt obiger Säuren seyn konnte: ich trocknete letzteres daher, und setzte es in einem Thontiegel *) der Weifsglühehitze aus. Unter dem Aufsteigen eines grauen (gewölbten) Dampfes sammelte sich schnell ein schönes Silberkorn von flüssigem und durchsichtigem Hornsilber bedeckt.

Weil man glauben durfte, dafs bei Entstehung des erwähnten Präcipitats zusammengesetzte Kräfte wirkten, so schlofs ich, ein Theil der Salpetersäure sey an das Blei getreten und es hätte sich ein basisch salpetersaures Silber (wenn kein solches da war) gebildet; indefs überzeugte ich mich bald vom Gegentheil, denn der Niederschlag, welcher in einem essigsaurem Blei, durch salpetersaures Silber erzeugt war, entwickelte mit Schwefelsäure erhitzt Essigsäuredampf.

Versuche lehrten mich, dafs in jeder essigsauren Verbindung, wenn deren Auflösung nicht sehr verdünnt ist, durch salpetersaures Silber ein ziemlich schwerauflösliches essigsaures Silber gebildet werde.

Das mittelst essigsauren Bleies erhaltene essigsaure Silber gab ein sprödes **), also bleihaltiges Silberkorn.

---

*) Ein hessischer Tiegel hatte das Silber in unzähligen kleinen Kugeln so durchgelassen, dafs die Aussenseite sich bis über die Hälfte damit überzogen fand, wahrscheinlich durch Mitwirkung des Hornsilbers.

**) Bekanntlich macht schon eine äufserst geringe Menge von beigemischten Blei das Silber zur Verarbeitung unbrauchbar.

Diese Erfahrungen führten mich zu einer Methode, das unreine Silber auf einem kurzen *) Wege gänzlich vom Kupfer zu befreien. Man löse kupferhaltiges Silber in Scheidewasser auf und gieſse so lange von einer concentrirten Auflösung des essigsauren Kali's hinzu, bis die Trübung aufhört; nun bringt man das Ganze auf ein Filter und läſst die grüne Flüssigkeit abtröpfeln. Auf den Inhalt des Filters gieſst man hierauf zu zwei- oder dreimalen reines Wasser, indem man denselben behutsam mit einem unten abgerundeten Glasstäbchen umrührt. Wenn die letzten Portionen der Flüssigkeit wasserhell erscheinen, ist es Zeit, den weiſsen Satz im Filter sammt dem Papier in mäſsiger Wärme zu trocknen; er wird alsdann im (Thon-) Tiegel vor der Esse reducirt.

War das zur Auflösung des Silbers angewandte Scheidewasser stark, so entstehet während dem Hinzugieſsen des flüssigen essigsauren Kali's ein dicker Brei; in diesem Falle gebe man, um sicher zu gehen, von letzterer Salzauflösung so viel hinzu, bis besagter Brei anfängt, dünne zu werden, vermische ihn noch mit etwas Wasser und verfahre wie oben bemerkt.

Das in der Flüssigkeit zurückgebliebene Silber wird vollends durch Kupfer oder Kochsalz abgeschieden: seine Quantität ist gewöhnlich unbedeutend.

---

*) Vielleicht auch wohlfeiler, denn die durchgelaufene Flüssigkeit kann so lange benutzt werden, als sie essigsaures Kali enthält.

Ist das essigsaure Silberpräcipitat gut abgespühlt, so kann man es noch feucht in Salpetersäure auflösen, zur Trockne abrauchen und es zu Höllenstein schmelzen*). Unter dem Abrauchen entwickeln sich häufig Essigdämpfe.

Läſst man die essigsaure Silberauflösung sieden, so scheidet sich ein Theil Silberoxyds ab. Die Essigsäure scheint also in zwei Verhältnissen davon gebunden werden zu können.

Die heiſs filtrirte Auflösung mehr erwähnten Salzes überzieht sich beim Erkalten mit einem Häutchen, und es setzen sich zarte Krystallflimmern ab, deren Form ich bis jetzt, ihrer Kleinheit wegen, nicht bestimmen konnte, ich trennte letztere bei einer Temperatur von $+\frac{5}{100}$, und fand nach dem Abrauchen der Flüssigkeit, daſs sie $\frac{3}{100}$ ihres Gewichts von essigsaurem Silber aufgelöst hatte.

Im ersten Hefte zweiten Bandes des *Trommsdorf*'schen neuen Journals, macht der berühmte Herr Verfasser desselben auf das Präcipitat aufmerksam, welches schon *Wenzel* im essigsauren Kali durch salpetersaures Silber erhielt, und glaubt es in technischer Hinsicht nutzbar **); es ist also wohl zu

*) Gegen das Ende dieser Operation muſs man noch etwas Salpetersäure zusetzen, weil sich die Auflosung zu trüben pflegt.

**) Unstreitig läſst es sich unter gewisser Behandlung, z. B. durch Beimengung eines schicklichen Vehikels vortrefflich zur kalten Versilberung benutzen; denn wird das noch etwas feuchte Präcipitat mit dem Finger auf

vermuthen, daſs derselbe gleichzeitig mit mir Versuche darüber angestellt und ähnliche Anwendung davon gemacht habe. Beispiele solchen Zusammentreffens wird jeder arbeitende Freund der Chemie mehrere aufzählen können.

Kupfer oder Messing gerieben, so überzieht es solches augenblicklich mit Silber. Auch muſs ich bemerken, daſs es die rauhe Fläche einer kleinen Abrauchschaale bei Anwendung nicht sehr starker Hitze, d. h. nach Verjagung aller Essigsäure, ebenfalls versilbert hatte.

Berichtigende Bemerkungen
über
die Prüfung auf Arsenik vermittelst salpetersauren Silbers.

Von

A. MARCET *).

Aus den Medico-chirurgical transact. VI. 665. gezogen vom Prof. *Meinecke*.

Vor einigen Jahren machte ich meine Bemerkungen über das Verfahren, Arsenik durch Silbersalpeter zu entdecken bekannt: seit dieser Zeit ist mir von einem scharfsinnigen Schüler gegen diess Prüfungsmittel eine Einwendung gemacht worden, welche alle Aufmerksamkeit verdient. Die Sache ist diese.

Wenn ein phosphorsaures Alkali dem salpetersauren Silber, oder wenn Phosphorsäure einer Auflösung, welche Silber und Ammoniak enthält, zugesetzt wird, so fällt phosphorsaures Silber nieder in Gestalt eines gelben Niederschlags, vollkommen ähnlich jenem, welcher durch Arsenik und dieselben Reagentien gebildet wird, und ebenfalls wie letzterer auflöslich sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak. Daher kann allerdings der Silber-

*) Vergl. diese Zeitschrift XII. 195.

salpeter als Prüfungsmittel für Arsenik unsicher werden, wenn die verdächtige Flüssigkeit Phosphorsäure enthält, ein Fall, der keinesweges unmöglich ist. Wenn man indeſs das phosphorsaure Silber näher untersucht, so kann man es leicht an mehrern Kennzeichen von dem Arsenikſalze unterscheiden, vorzüglich daran, daſs es keinen weiſsen Rauch und kein krystallinisches Sublimat giebt, wenn man es in einer Röhre der Hitze aussetzt, und daſs es vor dem Löthrohre auf der Kohle eine grünliche Glasperle darstellt, die schwer zu reduciren ist.

Wenn nun gleich bei gehöriger Vorsicht das salpetersaure Silber zur Entdeckung des Arseniks dienen kann, so ist doch zum Behuf gerichtlicher Nachsuchung die Zuziehung anderer Prüfungsmittel, und insbesondere des schwefelsauren Kupfers und des Kali, wodurch das Arsenik als *Scheelesches* Grün gefällt wird, unerläſslich.

Aber wenn die Menge des Arseniks nicht ausnehmend gering ist, so bleibt das sicherste und entscheidendste Verfahren, Arsenik zu entdecken, immer noch die Reduction, welche leicht bewerkstelligt wird, wenn man das gelbe Präcipitat vermengt mit etwas Kohlenpulver und trocknem Alkali in einer Röhre erhitzt, bis sich ein Häutchen von metallischem Arsenik in dem Innern der Röhre absetzt. Dieses mit Recht von allen Chemikern empfohlne experimentum crucis übertrifft alle übrigen Prüfungen. Es wird durch die Anwendung des salpetersauren Silbers erleichtert, indem man dadurch ein beträchtliches, leicht niederfallendes Präcipitat erhält, woraus selbst eine sehr geringe

Menge Arsenik durch Reduction den Augen dargestellt werden kann. Auf diesem Wege erhielt ich kürzlich aus dem Reste eines Tranks, wodurch ein Kind vergiftet worden war, ein gelbes Präcipitat und daraus ein deutliches metallisches Arsenikhäutchen, das an Gewicht kaum $\frac{1}{10}$ Gran betrug. Da ich auch den Inhalt des Magens dieses Kindes untersuchte, so konnte ich auf keine Weise nur die leiseste Spur von Arsenik entdecken, obgleich des Kindes Leben erwiesen durch dieses Gift zerstört war: in den wenigen Tagen, die das Kind noch lebte nach dem unglücklichen Tranke, war also das Arsenik aus dem Magen gänzlich wieder ausgetreten.

Bemerkungen über Beudant's Abhandlung die Bestimmung der Mineralkörper betreffend.

Von

W. H. WOLLASTON.

(Aus einem Brief an den Herausgeber der Ann. of Philosophy Aprilheft 1818. S. 283.)

Da ich erfuhr, dafs Sie im Begriff sind, in ihren Annalen einen Auszug von *Beudant's* interessanter Abhandlung über die Bestimmung der Mineralkörper *) bekannt zu machen, so werden Sie mir erlauben, Ihnen einige von mir gemachte Beobachtungen über die Krystallformen derselben schwefelsauren Metallverbindungen mitzutheilen, welche der Gegenstand der Versuche dieses Gelehrten waren. Ich gestehe, dafs ich anfangs sehr an der Richtigkeit der Beobachtungen hinsichtlich der Krystalle, welche dem schwefelsauren Eisen glichen, zweifelte, denn es schien mir, als habe *Beudant* keine richtige Vorstellung von der Gestalt die-

*) S. Bd. XIX. S. 462. d. J.

ses Salzes gehabt, indem er sagt, daſs es rhomboidisch krystallisire.

Daſs die Form des schwefelsauren Eisens ein schiefwinkliches Parallepipedon sey, ist keinem Zweifel unterworfen, und zugleich zeigt sich, daſs alle spitzigen und alle stumpfen Winkel fast gleich sind; aber als ich die Modificationen, welche die Krystalle in ihrem minder einfachen Zustande erleiden, untersuchte, so bemerkte ich einen deutlichen Unterschied in einer Richtung des Krystalls, woraus sich ergiebt, daſs, selbst wenn das Maaſs der Winkel wirklich gleich wäre, der Kern dennoch nicht als ein Rhomboid angesehen werden konnte, sondern bloſs als ein rhomboidales Prisma, wegen einiger Verschiedenheit, die sich in den linearen Dimensionen zeigen. Die Winkel genau untersucht, sind indeſs nicht gleich; zwei davon haben wirklich $80\frac{1}{2}°$, aber der dritte hat 82° oder mehr, und folglich ist dieser Winkel anzusehen als das Maaſs eines rhomboidalen Prisma, dessen Endflächen zu den beiden an einem der spitzen Winkel anliegenden Seiten gleiche Neigung hat.

Aber ob ich gleich, was die Grundgestalt des gewöhnlichen schwefelsauren Eisens anlangt, anderer Meinung bin als *Beudant*, so stimme ich doch in diesem Punct vollkommen mit ihm überein, daſs die gemischten schwefelsauren Salze aus Kupfer und Eisen, aus Zink und Eisen, oder Kupfer, Zink und Eisen dieselbe Gestalt haben, wie reines schwefelsaures Eisen.

Jedoch ich bin geneigt zu glauben, daſs *Beudant* nicht ganz richtig alle so erhaltene Salze als *gemischte* Krystalle betrachtet, die einzig und allein

ihre Form dem schwefelsauren Eisen verdanken, durch welches die andern schwefelsauren Metallsalze in ähnlicher Art gruppirt sind, wie in den Krystallen von Fontainebleau der Sand mittelst des kohlensauren Kalkes zusammengehalten wird. Man muſs eine mehr innige chemische Verbindung voraussetzen, wenigstens in dem Fall, wo man durchsichtige Krystalle erhält; denn es ist einleuchtend, daſs kein bloſses *Gemenge* von Stoffen, die so stark in ihren Brechungsvermögen verschieden sind, wie das schwefelsaure Kupfer und das schwefelsaure Eisen *), das Licht so gerade durch ihre Masse durchgehen lassen können mit einer Durchsichtigkeit, wie man sie bei einigen dieser Salze findet; und obgleich bei den ältern Metallen zusammengesetzte Salze meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden, so kann es doch viele Beispiele ähnlicher Verbindungen geben, die man wahrscheinlich bei geflissentlicher Nachforschung entdecken würde.

Ich glaube in der That, daſs verschiedene dreifache Salze dieser Art unter den schwefelsauren Verbindungen vorkommen, die den Gegenstand von *Beudant's* Versuchen ausmachten.

Wenn man gleiche Theile schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Eisen aufgelöst zusammenmischt und krystallisiren läſst, so werden die entstandenen Krystalle rhomboidale durchsichtige Prismen seyn, wie die des reinen schwefelsauren Eisen.

*) Das Brechungsverhältniſs bei dem schwefelsauren Kupfer ist 1,52 und das beim schwefelsauren Eisen nur 1,45.

Mischt man 2 Theile schwefelsaures Kupfer und 1 Theil schwefelsaures Eisen, so werden sich zuerst in der Auflösung Krystalle des schwefelsauren Kupfers (aber unreine) bilden, und nachher wird das oben erwähnte dreifache Salz aus Kupfer und Eisen entstehen, dessen prismatische Gestalt meistens so verlängert ist, dafs die Krystalle augenscheinlich nicht als Rhomboëder gelten können.

Werden gleiche Theile schwefelsaurer Zink und schwefelsaures Eisen vermischt, so haben die entstehenden Krystalle auch dieselbe Form eines schiefen rhomboidalen Prismas, wie reines schwefelsaures Eisen; aber ihre Farbe ist grünlichweifs, was schon *Beudant* angeführt hat.

Da die Verbindungen eines jeden der erwähnten Salze mit schwefelsaurem Eisen, dem Anschein nach dieselbe Krystallform annehmen: so kann es nicht überraschen, dafs ein noch mehr zusammengesetztes Salz aus diesen drei schwefelsauren Verbindungen ebenfalls dasselbe Rhomben-Prisma gibt; und es ist nicht zu leugnen, dafs die natürlichste Erklärung die ist, welche *Beudant* aufgestellt hat, nämlich: dafs schwefelsaures Kupfer und Zink anzusehen sind als dem Krystall eingemengte Materien, zusammengruppirt vom schwefelsauren Eisen, von welchem allein die Krystallform abhängt.

Dieser Erklärung widerspricht indessen die Durchsichtigkeit der Krystalle, und meine davon hergenommenen Zweifel werden durch die Beobachtung einer vierten Zusammensetzung bestätigt, welche wenigstens allem Anschein nach genau die-

selbe Gestalt hat, ob sie gleich nicht den geringsten Antheil von schwefelsauren Eisen enthält.

Wenn man gleiche Theile vollkommen von Eisen freies schwefelsaures Kupfer und schwefelsauren Zink auflöst und krystallisiren läfst, so erhält man zuerst Krystalle von schwefelsaurem Kupfer in ihrer gewöhnlichen Gestalt und dunkelblauer Farbe (aber sie sind unrein); die folgenden blafsblauen Krystalle enthalten schwefelsaures Kupfer und schwefelsauren Zink gemeinschaftlich, und haben ganz das Ansehen der vorhin erwähnten Rhombenprismen mit der nämlichen Neigung der Endflächen.

Da ich nach den Mengen der beiden im vorhergehenden Versuch gebildeten Salze vermuthete, dafs der schwefelsaure Zink im zusammengesetzten Salze das schwefelsaure Kupfer im Verhältnifs wie 4 zu 1 übertreffen möge: so machte ich eine Auflösung der beiden Salze in diesem Verhältnisse, woraus sich keine dem schwefelsauren Kupfer ähnliche Krystalle absetzten, sondern alle hatten die Form von Rhombenprismen mit schiefer Basis, wie die oben beschriebenen, angenommen, und stimmten bei den Messungen so nahe mit denen des schwefelsauren Eisens überein, dafs ich noch bis jetzt den Unterschied nicht angeben kann.

Da man aber durch keinen geometrischen Grund begreiflich machen kann, wie dieselbe Form mehreren unähnlichen chemischen Zusammensetzungen angehören könne, so ist zu vermuthen, dafs man in der Folge entweder in der Winkel- oder in der Linien-Messung einen Unterschied finden werde, welcher uns in den Stand setzt, diese Krystal-

le ohne Beihülfe einer chemischen Analyse zu unterscheiden.

Es ist zu hoffen, dafs diese Vermuthung nicht nur in Beziehung auf das dreifache schwefelsaure Kupfer- und Zinksalz in Erfüllung gehen wird; sondern auch bei denjenigen Verbindungen, welche schwefelsaures Eisen enthalten (wenn sie wirkliche chemische Zusammensetzungen sind, wie ihre Durchsichtigkeit uns zu glauben veranlafst) werden sich, sobald die Salze regelmäfsig genug seyn werden, um genaue Messungen zu gestatten, wahrscheinlich irgendwo Unterschiede von den einfachen Krystallen auffinden lassen.

Indessen darf man nicht zweifeln an der Existenz von Krystallmengungen, wie sie *Beudant* annimmt, wodurch diejenigen zu Irrungen verleitet werden können, welche einzig und allein auf Krystallform bauen.

Das auffallenste Beispiel in der Mineralogie geben die Krystalle von Fontainebleau, abgesehen von mehrern andern gleichfalls unwidersprechlichen Fällen einer noch innigeren Mengung.

Man kann nicht zweifeln, dafs unter den von *Beudant* gebildeten Salzen mehrere Beispiele von Gemengen in dem Sinne, so wie er solche annimmt, wirklich sich befanden; indefs wäre es in einigen Fällen nicht unmöglich, dafs ihre Gestalt auf eine mehr zusammengesetztere Base, als er voraussetzte, sich bezieht.

Es giebt auch ein Beispiel, welches ich vor mehreren Jahren beobachtete und bei dieser Gelegenheit hier anführen will, nicht blofs um die

große Anzahl derjenigen, welche man aufzählen könnte, mit einem neuen zu vermehren, sondern weil es dazu dienen kann, die wahre Gestalt des schwefelsauren Nickels kennen zu lernen.

Ich hatte mich erboten, dem verstorbenen *Tennant* Nickel in metallischem Zustande zu reduciren, wenn er sich die Mühe geben wollte, mir dafür einige Krystalle von schwefelsauren Nickel zu bereiten; er übergab mir zuerst mehrere viereckige Prismen mit pyramidenförmigen Endspitzen; es waren die ersten aus der Auflösung erhaltenen Krystalle. Der zweite Anschuſs bestand gröſstentheils in Octaëdern, die durch Vereinigung zweier Pyramidenspitzen ohne Zwischenprisma gebildet waren; ein drittes Product endlich hatte die Form eines schiefen Rhombenprismas, welches mir ein dreifaches Salz des nämlichen Metalls zu seyn schien.

Tennant antwortete hierauf, daſs er einen Theil dieses Salzes nochmals krystallisirt habe, und daraus Octaëder wie vorher erhalten habe. Wir hatten beide Recht; denn bei genauer Untersuchung fand ich, daſs jeder Krystall in seiner Substanz sichtbare Octaëder von wirklichen schwefelsauren Nickel, umgeben mit einem dreifachen Salz von schwefelsaurem Nickel und Kali enthielt, welches der Masse die äuſsere Gestalt gab *).

*) Nach der Ansicht, die einer meiner Freunde mir mittheilte, ist es wahrscheinlich, daſs *Haüy* durch einen trüglichen Umstand von der Art irre geleitet wurde, weil er annimmt, *schwefelsaurer Nickel* habe die Gestalt eines schiefen rhomboidalen Prismas (Traité de Minéral. T. III. S. 609.).

Ich gestehe zu, dafs die vorstehenden Bemerkungen den Gegenstand noch in grofse Schwierigkeiten eingehüllt lassen; aber ich hoffe, dafs sie wenigstens dazu dienen werden, die Aufmerksamkeit der Gelehrten zu erwecken, und dafs sie diejenigen, welche sich mit Chemie und Krystallographie beschäftigen, zu einer Reihe von interessanten und nützlichen Versuchen veranlassen können. Diefs ist der einzige Zweck, warum ich sie Ihnen zusandte.

Brief des H. Beudant an H. Arago
über
den Gegenstand der vorstehenden Abhandlung von Wollaston.

(Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique par M. *Gay-Lussac* et *Arago* T. VII. April 1818. S. 399.)

Mit grofsem Interesse hab' ich im Aprilhefte der Annals of Philosophy, welche Sie mir mitzutheilen die Güte hatten, ein Schreiben *Wollaston's* gelesen über meine Abhandlung: „*von der relativen Wichtigkeit der krystallinischen Bildung und der chemischen Zusammensetzung bei Klassification der Mineralien.*“ Ich bedauere unendlich, dafs dasselbe mir gerade am Abende vor einer gröfseren Reise zukam, und dafs ich eben darum gehindert bin, so sehr ins Einzelne einzugehen, als ich sonst der hohen Achtung gegen diesen ausgezeichneten Naturforscher, dem es gefiel, meine Versuche zu wiederholen, schuldig zu seyn glauben würde. Indefs, obgleich genöthigt in Eile zu schreiben, bitte ich Sie dennoch, einige Bemerkungen in Beziehung auf jenen Aufsatz von mir anzunehmen.

Drei Puncte möchte ich aus *Wollaston's* Brief herausheben, in welchen die Ansicht dieses Gelehrten der meinigen nicht ganz entspricht.

1) Er nimmt an, die Grundgestalt des schwefelsauren Eisens stelle kein Rhomboëder, sondern ein schiefes Prisma mit rhomboidaler Basis vor. „*Bei der Untersuchung der Modificationen*, sagt er, „*welche die Krystalle in ihrem minder einfachen Zu-* „*stand erleiden, bemerke ich in einer Richtung des Kry-* „*stalls deutliche Abweichungen, welche beweisen, dafs* „*wenn auch die Maafse der Winkel wirklich gleich wä-* „*ren, der Kern dennoch nicht als ein Rhomboëder an-* „*gesehen werden könnte, sondern blofs als ein schiefes* „*Prisma mit rhombischer Basis, wegen einiger Ab-* „*weichungen in den linearen Dimensionen des Krystalls* „*(in its linear dimensions).*" Späterhin überzeugte er sich auch durch directe Messungen von der Ungleichheit der Winkel.

Dem ersten Theile dieses aufgestellten Satzes kann ich unmöglich beistimmen; da es mir offenbar scheint, dafs, wenn die Winkel gleich sind, der Kern im strengen Sinne ein Rhomboëder seyn mufs, wie auch übrigens seine Ausdehnung in einem oder dem andern Sinne beschaffen seyn mag.

Was den zweiten Theil anlangt, so kann dieser Winkelunterschied, welchen *Wollaston* will bemerkt haben, bestehen; unbeschadet, wie er selbst sagt, der Richtigkeit meiner Hauptsätze, die er übrigens anerkennt, und aus welchen er mit mir gleiche Folgerungen ableitet. Sonach könnt' ich im Grunde die primitive Gestalt des schwefelsauren Eisens so annehmen, wie er sich dieselbe vorstellt; aber da es sich hier von einem Hauptcharakter dieses Salzes handelt: so halte ich eine kurze Erörterung dieses Punctes für zweckmäfsig.

— Es fehlt mir nur an Zeit, um die Ungleichheit der Winkel mit aller Sorgfalt, welche diese genaue Untersuchung erfordert, zu prüfen; indessen haben mir einige eben wiederhohte Messungen mit dem gewöhnlichen Goniometer ziemlich gleiche Resultate gegeben, und sicherlich konnte ich mit diesem Instrumente nicht einen bis an 2 Grade reichenden Fehler begehen, wie aus *Wollaston's* Beobachtungen folgen würde; aber ich will mich hier auf theoretische Betrachtungen beschränken, welche viel wichtiger sind, als directe Messungen. In der That sind es nicht Messungen, deren Grad von der Genauigkeit abhängig wäre, von der größern, oder geringern Vollkommenheit unserer Instrumente, welche darüber entscheiden, ob das krystallinische System eines Körpers dem Rhomboëder oder dem Prisma angehöre, sondern der Grad der Symmetrie ist es, welcher bei allen Flächen der Krystalle Statt findet, mögen sie primitive oder secundäre seyn. Nun sieht man beim schwefelsauren Eisen alle Modificationen, welcher diese Krystalle fähig sind, geordnet, 2 und 2, oder 3 und 3, oder 6 und 6 im Verhältnisse zu ein und derselben Linie, welche durch zwei entgegengesetzte körperliche Winkel geht; dieſs ist es, was mir *ganz constant* zu seyn schien, sowohl bei den Krystallen, welche ich erhielt, als bei denen, welche unsere Fabriken täglich liefern. — Die Figuren, welche *Hauy* (Tab. 79.) von diesem Salze gegeben hat, sind vollkommen genau, und ein Blick reicht hin, um die mit n, o, s, r, z bezeichneten Flächen alle in Beziehung auf eine Axe geordnet zu finden, welche die zwei spitzigen körperlichen Winkel verbindet. Diese Axe spricht also für ein pyramidalisches Krystallsystem,

wenn man sich so ausdrücken darf, welches folglich ganz fremd einem Systeme des schiefen Prismas ist. In dem Falle, wo dieses letzte Krystallsystem Statt findet, ist die Symmetrie der Modificationen eine gänzlich verschiedene; niemals sind die Flächen, welche die vorherrschende Form modificiren, in Beziehung auf ein und dieselbe durch zwei entgegengesetzte feste Winkel gehende Axe geordnet, und folglich haben die Kanten oder die Winkel, an welchen jene Modificationen eintreten, nicht diese Symmetrie, welche das Rhomboëder darstellt.

Der Ausdruck *lineare Dimensionen*, den *Wollaston* gebraucht, scheint anzudeuten, daſs er die relativen Ausdehnungen, welche die Kanten der erhaltenen Krystalle zeigen, in Betrachtung zog. Dieses sehe ich auch aus der Stelle, wo er einen Versuch anführt, der übrigens ganz mit einem von denjenigen übereinkommt, welche ich in der letzten der Akademie der Wissenschaften übergebenen Abhandlung (*Untersuchungen über die Ursachen, welche die Krystallform einer und derselben mineralischen Substanz verändern*), angeführt habe, und wobei er, wie ich, sehr verlängerte Krystalle des schwefelsauren Eisens vermischt mit Kupfer erhielt; er sagt über diesen Gegenstand: „*die prismatische Form ist dergestalt verlängert, daſs sie augenscheinlich nicht als Rhomboëder gelten kann.*“

Dieser Meinung kann ich auf keine Weise beistimmen, ein Rhomboëder kann sich nach einer Richtung verlängern, und stellt dann wirklich eine Art von schiefen Prisma dar mit rhomboidaler Basis; aber obgleich die Kanten in ihren Ausdehnun-

gen ungleich sind, so ist doch das Charakteristische des Rhomboëders nicht zu verkennen, und zeigt sich in der symmetrischen Anordnung der Veränderungsflächen (dans la symétrie des modifications). In der That erkannte ich bei solchen verlängerten und durch aufgesetzte Flächen modificirten Krystallen deutlich, dafs alle diese Flächen in Beziehung auf eine einzige Axe symmetrisch geordnet sind, ein Charakter, welcher das System des Rhomboëders scharf bezeichnet.

2) *Wollaston* scheint zu glauben, dafs ich die erhaltenen Krystalle als *mechanische* Mengungen verschiedener anderer Salze betrachte, und zwar auf eine ähnliche Weise, wie diefs bei dem Sandsteine von Fontainebleau der Fall ist. Diesen Gedanken hatte ich nie, wie deutlich hervorgeht aus einer der Bemerkungen, welche sich in meiner Abhandlung befindet. Ich glaube auch, dafs man diese Zusammensetzungen, wenn man will, als chemische Verbindungen ansehen kann, aber da sie in veränderlichen Verhältnissen Statt finden, so ist es nöthig, sie von den chemischen Verbindungen nach bestimmten Proportionen zu unterscheiden, und defswegen habe ich den Ausdruck *chemische Mengungen* gebraucht.

3) *Wollaston* führt Versuche an, wo er schwefelsaures Eisen und schwefelsauren Zink, beide vollkommen von Eisen frei, auflöste, und sagt, dafs er Krystalle von der Gestalt des schwefelsauren Eisens erhalten habe.

Aehnliche Versuche, welche ich anstellte, und zu welchen ich schon eine Idee in meiner Abhandlung gab, haben mir bewiesen, dafs diese dem

schwefelsauren Eisen ähnlichen Krystalle immer Spuren dieses letzten Salzes enthalten; und ich bin geneigt, zu glauben, dafs auch diejenigen, welche jener einsichtsvolle Chemiker erhielt, gleichfalls solche enthielten; aber um diefs zu entdecken, mufs man eine ziemlich grofse Menge dieser Krystalle analysiren. Wenn ich schwefelsauren Zink und schwefelsaures Kupfer anwandte, die mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt, und in ziemlich beträchtlichen Massen keine Spur schwefelsauren Eisens zeigten: so erhielt ich immer blofs Krystalle vom schwefelsauren Kupfer, oder schwefelsauren Zink.

Nachdem ich nun die Ideen, welche ich annehmen zu können glaube, dargelegt, und die früher ausgesprochenen genauer bestimmt habe, will ich noch beifügen, dafs ich mit *Wollaston*, was die Gestalt des schwefelsauren Nickels anlangt, vollkommen übereinstimme. Diese ist gewifs ein symmetrisches Octaëder mit rechtwinklicher Basis, oder wenn man will ein gerades Prisma mit rechtwinklicher Basis. Die Krystalle, welche *Hauy* untersuchte, wurden blofs *schwefelsaure Nickelsalze* nach *Leblanc* genannt; welcher in diesem Puncte, wie in manchen andern, die Resultate nicht mit der gehörigen Sorgfalt prüfte. Diese Krystalle gehören ganz sicher zu den schwefelsauren Doppelsalz aus Kali und Nickel; die Grundgestalt ist ein schiefes rhomboidales Prisma; es wird diefs durch die eigenthümliche Symmetrie bewiesen, welche die verschiedenen Abänderungen dieses Salzes zeigen, wovon ich sehr schöne Exemplare erhalten habe.

Die Beobachtung, womit *Wollaston* seine Bemerkungen schliefst, worin er die Krystalle des

schwefelsauren Nickels in kleinen durch die zweifache Verbindung des schwefelsauren Nickels mit Kali zusammenhängenden Octaëdern beschreibt, scheint mir von der gröſsten Wichtigkeit für die Theorie der Gemische aus verschiedenen Salze mit Beibehaltung der Gestalt von einem derselben zu seyn. Sie stimmen vollkommen zu allen Ideen, die mir zahlreiche, über diesen Gegenstand angestellte, Versuche eingeflöst haben.

Ich endige mit der Versicherung, mich unendlich geschmeichelt zu fühlen, daſs meine Arbeit die Aufmerksamkeit *Wollaston's* auf sich zog. Ich wünsche sehr, daſs die neuen Versuche, welche ich so eben der Akademie vorgelegt habe, dieselbe ebenfalls verdienen mögen, und daſs er durch seine Beobachtungen Licht verbreiten möge auf der neuen Bahn, welche ich zu betreten versucht habe.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

September 1818.

Monats Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medi
1.	3. 5 F.	27″ 0‴,49	6. 8 A.	26″ 10‴,42	26″ 11‴
2.	10 F. A.	26 11, 00	5 F.	26 10, 57	26 10,
3.	9 A.	27 2, 56	4 F.	26 11, 68	27 1,
4.	8 F.	27 2, 76	6 A.	27 1, 83	27 2,
5.	3. 9 F.	27 2, 14	10 A.	27 1, 00	27 1,
6.	4 F.	27 0, 73	6 A.	26 10, 78	26 11,
7.	8 F.	26 10, 94	4 A.	26 9, 85	26 10,
8.	8. 10 A.	26 10, 47	8 F.	26 8, 93	26 9,
9.	5. 10 F.	26 10, 00	10 A.	26 9, 11	26 9,
10.	10 A.	26 8, 17	2. 4 A.	26 7, 12	26 7,
11.	10 A.	26 11, 70	5 F.	26 8, 89	26 10,
12.	10 A.	27 1, 31	2 F.	27 0, 02	27 0,
13.	10 A.	27 2, 10	6 F.	27 1, 62	27 1,
14.	8 A.	27 2, 92	4 F.	27 2, 49	27 2,
15.	4 F.	27 2, 05	10 A.	26 11, 20	27 0,
16.	10 F.	26 10, 07	4 A.	26 9, 90	26 10,
17.	10 A.	27 1, 07	8 F.	26 9, 80	26 11,
18.	4 F.	27 1, 50	8. 10 A.	27 2, 55	27 2,
19.	$2\frac{1}{2}$ F.	27 2, 30	10 A.	27 1, 10	27 1,
20.	2 F.	27 0, 72	4 A.	26 11, 59	26 11,
21.	10 F.	27 0, 22	4 A.	26 11, 72	27 0,
22.	6 F.	27 0, 28	6 A.	26 10, 35	26 11,
23.	8. 11 A.	27 0, 42	5 F.	26 11, 34	26 11,
24.	4. 6 F.	27 0, 36	6 A.	26 11, 65	27 0,
25.	10 F.	26 11, 30	10 A.	26 10, 48	26 10,
26.	8 A.	26 11, 98	6 F.	26 9, 74	26 10,
27.	10 A.	26 11, 59	8 F.	26 10, 78	26 11,
28.	10 F.	26 11, 66	6 A.	26 10, 72	26 11,
29.	10 F.	26 11, 21	6 F. A.	26 10, 89	26 11,
30.	4 F.	26 10, 04	10 A.	26 8, 90	26 9,
Im ganz. Mon.	den 14ten F.	27 2, 92	den 10ten A.	26 7, 12	27 0,

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
[Ma]xim.	Minim.	Medium	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
9,2	6,8	15,75	826	650	756,0	N. O. 1	SO. SO. 1
1,2	11,7	16,90	851	707	792,5	W. O. 1	O. SW.
8,0	11,8	15,07	791	676	745,8	WNW. 1. 2	NW. 1
8,6	10,0	14,84	815	597	728,5	N. NO. 1	WNW. 1
0,5	10,7	16,00	852	648	65,7	SO. 1	NW. NO. 1
1,8	10,3	16,25	846	705	783,5	OSO. 1	SO. NO. 1
9,8	13,0	15,94	825	640	747,4	WSW. 1	WSW. 1
2,9	9,6	11,06	641	600	615,4	NW. 1. 2	WSW. 1
2,0	7,0	9,46	734	618	666,6	WSW. 1	ONO. 1
2,2	4,8	8,45	745	502	633,4	ONO. 1	NW. 1. 2
2,0	6,6	9,55	776	653	721,7	NW. 1	NW. 1
0,0	6,0	7,75	708	600	660,3	NW. NO. 1	NW. 1
1,6	3,0	8,04	773	588	695,7	SW. NW. 1	WNW. 1
2,7	5,2	9,37	805	616	724,6	NW. 1	WSW. 1
4,8	6,3	10,32	816	638	755,4	SW. 1	SO. 1
1,8	4,4	9,25	697	595	649,9	SO. SW. 1	SSW. 1
0,2	6,0	8,33	721	552	657,9	WSW. 1. 2	W. 1
9,3	5,5	7,19	737	617	666,9	NW. 1	NW. 1
9,8	3,8	7,34	756	578	682,1	NNW ONO 1	NO. 1
4,5	7,0	10,32	750	612	756,4	NO. OSO. 1	OSO. 1
4,5	7,0	10,42	755	495	626,7	OSO. 1	WNW. 1
6,0	5,6	11,00	767	481	650,4	NW. OSO. 1	NNW. 2
0,5	7,4	10,12	706	593	658,9	WNW. 1	WNW. 1
2,0	5,3	8,45	706	463	574,8	OSO. 1	O. NW. 1
5,5	5,0	10,27	755	495	633,6	NW. NO. 1	NO. NW. 1
6,0	7,0	11,59	783	575	676,6	NW. 1. 2	NO. SW. 1
2,4	6,5	8,90	680	501	581,6	SW. OSO. 1	SO. SW. 1
4,7	4,6	9,79	739	495	653,1	NW. NO. 1	NO. 1
1,7	6,6	9,14	705	597	655,7	NO. 1	ONO. 1
2,5	8,8	10,53	704	635	663,9	NO. SO. 1	NNO. 1
1,8	3,0	10,85	851	463	682,65	—	—

Witterung.

Monatstag.	Vormittags.	Nachmittags.	Nachts.
1.	Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter.
2.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
3.	Verm. Wind.	Trüb. Verm.	Schön. Wetterleuchten.
4.	Nebel. Verm.	Vermischt.	Heiter.
5.	Heiter.	Schön.	Heiter.
6.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
7.	Vermischt.	Trüb.	Regen. Trüb.
8.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.
9.	Trüb. Regen.	Trüb.	Schön. Nebel.
10.	Nebel. Verm.	Trüb.	Regen. Trüb.
11.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb. Regen.
12.	Trüb. Regen.	Vermischt.	Schön.
13.	Schön.	Verm. Regen.	Trüb.
14.	Vermischt.	Vermischt.	Schön.
15.	Vermischt.	Schön.	Heiter.
16.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.
17.	Trüb. Reg. Wind.	Tr. Regen. Wind.	Trüb.
18.	Trüb. Regen.	Regen. Verm.	Vermischt.
19.	Vermischt.	Trüb.	Trüb.
20.	Vermischt.	Vermischt.	Heiter. Trüb.
21.	Nebel. Trüb.	Heiter.	Heiter.
22.	Nebel. Schön.	Schön.	Schön.
23.	Trüb.	Regen. Verm.	Heiter. Nebel.
24.	Nebel. Trüb.	Schön.	Heiter.
25.	Nebel. Schön.	Schön.	Schön. Trüb.
26.	Vermischt.	Verm. Regen.	Trüb. Heiter.
27.	Nebel. Trüb.	Vermischt.	Heiter.
28.	Nebel. Schön.	Schön.	Heiter.
29.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
30.	Trüb.	Trüb.	Trüb.

Summarische Uebersich der Witterung.

Heitere Tage
Schöne Tage
Vermischte Tage
Trübe Tage
Tage mit Wind
Tage mit Sturm
Tage mit Nebel
Tage mit Regen
Heitere Nächte
Schöne Nächte
Vermischte Nächte
Trübe Nächte
Nächte mit Wind
Nächte mit Sturm
Nächte mit Nebel
Nächte mit Regen
Betrag des Reg 25‴,8 Lin.
Betrag der Ausdün stung 81 Lin.
Herrschende Win NW., W., O.
Zahl der Beobach tungen 305.

Ueber
den
Lasionit und Wavellit.

Vom

Dr. Joh. Nep. FUCHS,
Prof. der Chemie und Mineralogie in Landshut.

Im 18. Bande dieses Journals (Heft 3. S. 288.) habe ich eine kurze Notiz von einem Mineral gegeben, welchem ich wegen seiner haarförmigen Krystallisation den Namen „*Lasionit*" beilegte. Sein Fundort ist die Eisenstein-Grube St. Jacob bei Amberg in der obern Pfalz, wo es auf Brauneisenstein sehr sparsam vorkommt. Dieses Mineral war schon längst bekannt, und wurde für Faser-Zeolith gehalten, mit welchem es auch im Aeufsern die gröfste Aehnlichkeit hat. Ich fand als seine Bestandtheile *Thonerde*, *Phosphorsäure* und *Wasser*, was mich sehr berechtigte eine eigene Gattung daraus zu machen, um so mehr, da eine ähnliche Mischung unter den Mineralien noch nicht bekannt war. Es kam mir zwar der Gedanke, daſs der *Wavellit*, den ich damals noch nicht gesehen hatte, davon nicht sehr verschieden seyn könne; ich konnte ihm aber kein Gehör geben, da drei der berühmtesten Chemiker, die dieses Mineral untersuchten, *Klaproth*, *Davy* und *Gregor*, darin nichts als Thonerde und Wasser gefunden hatten. Seit-

dem habe ich mich jedoch durch eigene Untersuchung überzeugt, dafs der Wavellit nicht nur Phosphorsäure enthält, sondern in seiner chemischen Constitution ganz mit dem Lasionit übereinkommt. Das Nachstehende wird es beweisen.

Untersuchung des Lasionits.

Der Lasionit ist in der Flamme des Löthrohrs nicht schmelzbar, färbt sie aber bläulichgrün, wodurch sich die Gegenwart der Phosphorsäure verräth. Mit kohlensaurem Natron schmilzt er unter Aufschäumen zu einer teigartigen Masse. In der Rothglühehitze verliert er nach einem neuen sehr genauen Versuche am Gewicht 28 Procent. In der Salz- und Salpetersäure, so wie im ätzenden Kali und Natron löset er sich vollkommen auf; die Auflösung geht aber in den Alkalien viel leichter und schneller von Statten als in den Säuren, die in ziemlich grofser Menge angewendet werden müssen. In der salpetersauren Auflösung bringt das essigsaure Blei nur einen sehr geringen Niederschlag von phosphorsaurem Blei hervor, wenn vorher die überschüssige Säure mit Ammoniak gehörig abgestumpft worden. Aus der alkalischen Auflösung schlägt ihn der Salmiak unverändert nieder, und aus diesem Niederschlage nimmt das Ammoniak, wenn er damit digerirt wird, nur sehr wenig Phosphorsäure auf. Daraus ergiebt sich, dafs es einige Schwierigkeiten hat, die Phosphorsäure gänzlich von der Thonerde zu scheiden; was mir auch bei meiner ersten Untersuchung nicht vollkommen gelungen ist. Bei Wiederholung derselben, wozu ich durch die Güte des Herrn Prof.

Graf in den Stand gesetzt wurde, der mir von einem neuen Anbruche dieses Minerals einige Stückchen übersandte, habe ich ein von dem frühern sehr abweichendes Resultat erhalten. Ich schlug dabei folgenden Weg ein: Ich löste 25 Gran in Kalilauge auf, übersetzte die Auflösung noch mit einer kleinen Portion Kali, that eine Auflösung von salzsaurem Kalk hinzu, welche mit 25 Gran kohlensaurem Kalk bereitet worden war, und liefs das Ganze eine kurze Zeit in Digestion stehen. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Lauge wurde die *Thonerde* mit Salmiak präcipitirt. Sie wog, nachdem sie ausgeglühet worden, 9,14 Gran, färbte die Flamme des Löthrohrs nicht und bildete mit Schwefelsäure und Kali Alaun.

Der mit dem salzsauren Kalk erhaltene Niederschlag, welcher in phosphorsaurem Kalk mit überschüssiger Base bestand, löste sich mit schwachem Aufbrausen in Salzsäure auf. Aus dieser Auflösung wurde mit Aetzammoniak der phosphorsaure Kalk niedergeschlagen, sogleich auf das Filtrum gebracht, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglühet. Er wog 19,2 Gran, hatte ein gummiartiges Ansehen, war unschmelzbar, löste sich ohne Aufbrausen in Salpetersäure auf und essigsaures Blei brachte darin einen häufigen Niederschlag hervor, welcher vor dem Löthrohre auf Kohle behandelt ein glänzendes polyedrisches Kügelchen gab. Ich hielt es nach diesem für überflüssig, noch einen andern Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure zu machen; es war aber auszumitteln, wieviel der phosphorsaure Kalk davon enthielt. Zu diesem Zweck löste ich 50 Gran

isländischen Kalkspath in Salzsäure auf, versetzte die Auflösung, nachdem zuvor die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt worden, mit etwas Aetzammoniak, und präcipitirte mit phosphorsauren Ammoniak phosphorsauren Kalk *). Dieser war ganz von der Beschaffenheit des bei der Analyse des Lasionits erhaltenen. Er wog nach dem Ausglühen 51,52 Gran. Vorausgesetzt, daſs der Kalkspath 56,4 Procent Kalk enthalte, so ergiebt sich, daſs dieser phosphorsaure Kalk, den ich für ein neutrales Salz halten möchte, aus 45,26 Procent Phosphorsäure und 54,74 Procent Kalk zusammengesetzt ist; was mit *Klaproth's* Analyse des Apatits sehr nahe übereinstimmt. 19,2 Gran enthalten folglich 8,68 Gran Phosphorsäure, und das Resultat der Analyse von 25 Gran Lasionit ist

Thonerde	9,14
Phosphorsäure	8,68
Wasser	7,00
	24,82.

Auf 100 Theile berechnet:

Thonerde	36,56
Phosphorsäure	34,72
Wasser	28,00
	99,28.

*) Gieſst man die neutralen Flüssigkeiten zusammen, so erhält man ein schuppiges, perlmutterartig schimmerndes Pulver, welches schwach sauer reagirt, vor dem Löthrohre sehr leicht schmilzt, und die Flamme blässlichgrün färbt. Dieses Salz, welches viel mehr Phosphorsäure enthält, als das auf obige Weise dargestellte, ist demnach saurer phosphorsaurer Kalk, und es

Untersuchung des Wavellits *).

Der Wavellit, welcher auch Devonit und Hydrargilit genannt wurde, ist in seinen physischen Eigenschaften nicht verschieden von dem Lasionit. Er verhält sich auch eben so vor dem Löthrohre, verliert im Feuer eben so viel am Gewichte, und zeigt gleiches Verhalten zu den Säuren und Alkalien.

Die erste Analyse, welche ich damit vornahm, wurde auf dieselbe Weise veranstaltet; allein ich erhielt ein, von dem vorhergehenden sehr abweichendes Resultat, indem 54,32 Procent Thonerde und 25,68 Procent Phosphorsäure herauskamen, und sich folglich mit Einschluſs von 28 Procent Wasser ein Ueberschuſs von 8 Theilen ergab. Es war aber nicht schwer zu errathen, woher diese Abweichung und dieser Ueberschuſs kam. Ich hatte bei dieser Analyse etwas mehr Kali in Anwendung gebracht als bei der vorigen, und es eine Zeitlang über dem präcipitirten phosphorsauren Kalk sieden lassen. Dieses machte, daſs sich in der Kali-Lauge, worin die Thonerde enthalten war, etwas phosphorsaurer Kalk auflöste, welcher bei der Präcipitation mit Salmiak mit der Thonerde vereinigt niederfiel. Wenn nun die überschüssigen 8 Theile als Kalk angenommen werden, und der damit gebildete und in der Kali-Lauge

zeigt sich hier eine Ausnahme von dem bekannten *Richter*'schen Gesetz.

*) Das Exemplar, welches zu dieser Untersuchung diente war von Barnstapel. Herr Major *Petersen* brachte es der Wissenschaft zum Opfer.

aufgelöste phosphorsaure Kalk nicht neutraler, sondern, was wahrscheinlicher ist, saurer phosphorsaurer Kalk war, welcher nach meiner Untersuchung 55,4 Procent Phosphorsäure enthält, wornach sich auf 8 Theile Kalk 9,16 Theile Phosphorsäure berechnen: so ergiebt sich, wenn 8 + 9,16 = 17,16 Theile von der Thonerde abgezogen und 9,16 Theile zur Phophorsäure addirt werden, folgendes Verhältnifs der Bestandtheile des Wavellits:

Thonerde	37,16
Phosphorsäure . . .	34,84
Wasser	28,00
	100,00.

Da man gegen die Richtigkeit dieses Resultats einige Zweifel hegen könnte, so hielt ich es für nöthig, die Analyse zu wiederholen, wobei ich, um der Unbequemlichkeit auszuweichen, welche die Auflöslichkeit des phosphorsauren Kalks in Aetzkali *) veranlafste, einen ganz andern Weg einschlug. Ich bediente mich zur Zerlegung der *Kieselfeuchtigkeit*, welche mir schon bei mehrern andern Untersuchungen sehr gute Dienste geleistet

*) *Theod. de Saussure* hat meines Wissens zuerst gefunden, dafs der phosphorsaure Kalk im Kali auflöslich sey. S. *Gehlen's* Journal für die Chemie und Physik, Bd. 2. S. 668—702.

Auch *Klaproth* hat bei Untersuchung der phosphorescirenden Erde aus der Marmarosch einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk erhalten, der sich wie Thonerde im Kali auflöste (s. dessen Beiträge B. IV. S. 366.). Es ist aber zu vermuthen, dafs dieser Niederschlag phosphorsaure Thonerde enthalten habe.

hatte. 25 Gran Wavellit wurden in Kali-Lauge aufgelöst, und dazu eine Auflösung von Kiesel-Kali gesetzt, welche eben so viel Kieselerde enthielt. Es entstand sogleich eine dicke schleimartige Masse, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser und Sieden ein starker Niederschlag absetzte, den ich mit A bezeichnen will. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salmiak versetzt, wobei sich keine Trübung zeigte, und hierauf zur Trockniſs abgedampft. Die erhaltene Salzmasse löste sich vollkommen im Wasser auf und zeigte sich neutral. Sie wurde zuerst mit etwas Ammoniak und dann mit salzsaurem Kalk versetzt, welcher einen häufigen Niederschlag hervorbrachte. Dieser wurde auf der Stelle auf das Filtrum gebracht, mit heiſsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Er wog 19,4 Gran, und gab sich bei weiterer Untersuchung als neutraler phosphorsaurer Kalk zu erkennen. In der Salpetersäure löste er sich leicht und vollkommen auf, wobei sich einige Luftbläschen entwickelten, und mit Bleizucker wurde daraus phosphorsaures Blei niedergeschlagen.

Der Niederschlag A, welcher die Thonerde mit Kieselerde vereinigt enthielt *), wurde sorgfältig ge-

*) Hiebei muſs ich bemerken, daſs, wenn die Auflösungen von Kieselerde und Thonerde in Alkalien zusammenkommen, nicht bloſs beide Erden niederfallen, wie man bisher geglaubt hat, sondern auch eine bedeutende Menge Alkali in den Niederschlag eingehe. Daher kommt es, daſs sich dieser Niederschlag in den Säuren vollkommen auflöst, und damit eine Gallerte bildet, so wie z. B. der Natrolith und Fettstein. Bringt man bei diesem Versuche Natron in Anwendung, so erhält

sammelt und mit Salzsäure behandelt. Er löste sich darin schnell und vollkommen auf, und die Auflösung verwandelte sich in eine steife Gallerte. Daraus wurde die Kieselerde auf die gewöhnliche Weise abgeschieden, und aus der Auflösung die Thonerde mit Ammoniak präcipitirt. Sie wog ausgeglüht 9,5 Gran.

Da 19,4 Gran phosphorsaurer Kalk 8,78 Gran Phosphorsäure enthalten, so ergiebt sich folgendes Verhältniſs der Bestandtheile des Wavellits:

Thonerde	9,30
Phosphorsäure	8,78
Wasser	7,00
	25,08.

100 Theile enthalten demnach:

Thonerde	37,20
Phosphorsäure . . .	35,12
Wasser	28,00
	100,32.

Das kleine Uebergewicht mag von einer kleinen Quantität kohlensauren Kalks herrühren, welcher dem phosphorsauren Kalk beigemischt war, wodurch bei der Berechnung, von der Phosphorsäure etwas zu viel herauskommen muſste. Uebri-

---

man *künstlichen Natrolith*. Ueber dieses merkwürdige Verhältniſs dieser Erden habe ich mehr gesagt in meiner Abhandlung: „Ueber die Entstehung der Porcellanerde," welche in den Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in München erscheinen wird.

gens stimmt dieses Resultat mit dem vorhergehenden, so wie mit dem, welches der Lasionit gegeben, sehr nahe überein, und es ist somit erwiesen, dass der Wavellit kein blosses Hydrat der Thonerde, sondern ein phosphorsaures Salz ist, und mit dem Lasionit Eine Gattung ausmacht, für welche ich des Wohlklangs halber den Namen „*Lasionit*" beibehalten werde. Eine kleine Portion dieses Minerals untersuchte ich auf Flussäure, erhielt aber davon keine Anzeige.

In der angeführten Notiz (Bd. 18. S. 290.) äusserte ich die Vermuthung, dass die Phosphorsäure einen Bestandtheil mehrerer Mineralien ausmachen, und in Verbindung mit Thonerde den Chemikern leicht entgehen könne, weil die phosphorsaure Thonerde die nämlichen Auflösungs- und Präcipitations-Mittel hat, wie die reine Thonerde, und sich mit jener, wie mit dieser Alaun darstellen läst. Ich habe nun um so mehr Grund, dieses zu vermuthen, weil sie bei Untersuchung des Wavellits, in welchem sie in so bedeutender Menge vorhanden ist, wirklich übersehen wurde, und zwar hauptsächlich darum, weil die damit verbundene Thonerde mit Schwefelsäure und Kali Alaun bildete. Die Bildung von Alaun ist demnach kein zuverlässiges Kennzeichen für die Reinheit der Thonerde, und beweiset nur, dass diese Erde vorhanden ist. Ist Phosphorsäure darin, so kann sie entweder durch die Schwefelsäure verdrängt werden, oder mit dieser zugleich als ein *vicariirender Bestandtheil* in den Alaun eingehen; was erst durch Versuche noch ausgemittelt werden muss. Ihre Gegenwart in der Thonerde verräth sich, wie oben

schon bemerkt wurde, in der Flamme des Löthrohrs, welche bläulichgrün gefärbt wird, wenn auch davon nur eine sehr geringe Menge darin enthalten ist *). Die Untersuchung der Thonerde auf Phosphorsäure ist demnach sehr leicht, und kein Analytiker wird sie in der Folge umgehen. Allein dieses ist noch nicht genug; die phosphorsaure Thonerde könnte auch bei der gewöhnlichen Weise, die Kieselerde abzuscheiden, leicht unter diese Erde kommen; daher wird man auch diese eben so prüfen müssen. Und da sich unter die Thonerde noch andere Substanzen, so gut wie die Phosphorsäure, verstecken können, so wird es immer nöthig seyn, bei analytischen Arbeiten ein besonderes Augenmerk auf diese Erde zu richten. Vor allen möchte die Untersuchung des Saphirs und Korunds zu wiederholen seyn; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dafs diese Mineralien nebst der Thonerde noch einen anderen wesentlichen Bestandtheil, vielleicht ein Metalloxyd enthalten. Die eine oder die andere neue Erde möchte vielleicht auch bei näherer Untersuchung in Thonerde und in eine andere Substanz zerfallen.

---

*) Die phosphorsauren Verbindungen, welche für sich die Flamme des Löthrohrs nicht färben; wie z. B. der Apatit, färben sie, wenn sie zuvor in Schwefelsäure getaucht worden. Dieses ist also ein sehr gutes Mittel, die Gegenwart der Phosphorsäure zu erkennen. Es läfst sich auch bei den boraxsauren Verbindungen anwenden, welche der Flamme eine viel schönere, lebhaftere und reinere grüne Farbe mittheilen als die phosphorsauren.

Ich halte es beinahe für überflüssig, etwas über die, dem *Lasionit* im Mineralsysteme anzuweisende, Stelle zu sagen, da sich diese ohnehin von selbst ergiebt, und jeder Mineralog in dem Systeme, zu welchem er sich bekennt, den ihm gehörigen Platz ohne Schwierigkeit finden wird. Der Lasionit gehört unter die Salze, und wenn man diese nach den Säuren in Geschlechter eintheilt, was meiner Erachtens die bequemste und zweckmäſsigste Eintheilung ist: so kommt er als ein phosphorsaures Salz neben dem Apatit zu stehen.

Der *Lasionit* läſst sich auf verschiedene Weise künstlich darstellen, aber freilich immer nur in Pulverform, gleich dem erdigen Wavellit, wenn es solchen giebt *). Man erhält ihn, wenn man frisch präcipitirte Thonerde in Phosphorsäure auflöst und mit Ammoniak präcipitirt; wenn man irgend ein Thonsalz, z. B. Alaun, mit Phosphorsäure oder einem in Wasser auflöslichen phosphorsauren Salze in gehöriger Menge versetzt und dann Ammoniak hinzuthut. Beim Vermischen des Alauns mit phosphorsaurem Ammoniak entsteht anfangs eine schwache Trübung, welche sehr bald wieder verschwindet. Aus diesem Salzgemische läſst sich die phosphorsaure Thonerde auch mit essigsaurem Ammoniak niederschlagen, selbst wenn überschüssige Essigsäure vorhanden ist. Diese Ver-

*) Der sogenannte erdige Talk von Freiberg, welchen *H. John* analysirte (s. Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie Bd. V. S. 222.), mag vielleicht hieher gehören. Ich kann hierüber nicht entscheiden, da ich nichts davon besitze.

fahrungsart möchte unter allen die beste seyn, weil, wenn auch zuviel Alaun vorhanden ist, hiebei doch keine überschüssige Thonerde niederfallen kann. Die Analyse des künstlichen Lasionits gab ein, mit dem des natürlichen fast genau übereinstimmendes Resultat; nur der Gewichts-Verlust im Feuer war etwas gröfser, obwohl er vor dem Ausglühen scharf ausgetrocknet worden war.

Abhandlung über die Spiersäure und ihre verschiedenen Verbindungen.

Von
H. BRACONNOT.

Vorgelesen in der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Nancy den 6. November 1817.

Aus dem Franz. *) übersetzt von *H. Raab*, revidirt von *Bischof*.

Währe[illegible]n mit Untersuchungen über die Aepfelsäure [illegible]äftigt war, machte ich die Bemerkung, daſs man durch alle bis jetzt bekannten Mittel noch nicht dahin gelangt war, dieselbe in einem vollkommen reinen Zustand zu erhalten. Ich hoffte dieſs durch Benützung einer von *Scheele* gemachten Beobachtung zu erreichen, welcher versichert, daſs das äpfelsaure Zink schöne Krystalle liefere; dem zu Folge bereitete ich eine gewisse Menge dieses Salzes, welche wohl zu reinigen keine Schwierigkeit hatte; aber ich bemerkte bald, daſs die Eigenschaften der Säure dieses Salzes sehr verschieden von denjenigen waren, welche man der Aepfelsäu-

*) Annales de Chim. et de Phys. T. VI. P. 259 fg.

re zuschreibt. Als ich mit den vorzüglichsten derselben schon bekannt war, hörte ich, dafs *Donovan* in den Philosophical Transactions v. J. 1815. eine neue Säure angeführt habe, die er Spiersäure nannte, weil er sie vorzüglich in den Früchten des Vogelbeerbaums (Sorbus aucuparia, L.) fand; nun zweifelte ich nicht mehr, dafs mein krystallisirtes Salz ein spiersaures sey. Um dieselbe Zeit hatte ich auch einige Versuche mit der Säure der Hauswurz (Sempervivum tectorum L.) angestellt, weil diese die am wenigsten unreine ist, welche man sich bis jetzt verschaffen konnte; aber ich fand, dafs auch diese unabhängig von dem braunen färbenden Stoffe, welchen zu entfernen mir gelang, aus zwei verschiedenen Säuren gebildet war; obschon *Vauquelin* und *Donovan* sie blofs für reine Aepfelsäure hielten. Obgleich *Donovan* seine Beobachtungen vor den meinigen beka[illegible]achte: so glaubte ich doch sie fortsetzen zu mü[illegible] und habe selbst seine Versuche wiederholt[illegible]

Um die Spiersäure zu erhalten, schlägt *Donovan* den Saft der Vogelbeeren mit essigsaurem Blei nieder, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser aus, giefst dann eine sehr grofse Menge kochendes Wasser darauf, welches in verschiedenen Gefäfsen gesammelt wird, um die letzten ungefärbten Antheile der Flüssigkeit zu erhalten, die durch die Ruhe seidenartige Krystalle von spiersauren Blei liefern: die ursprüngliche auf den Filter zurückgebliebene Masse wird mehreremale nach einander mit Schwefelsäure, essigsauren Blei und warmen Wasser behandelt; und dessen ungeachtet betragen die gesammelten Krystalle, wie *Donovan* bemerkt, noch nicht sehr viel: daraus ent-

bindet er die Spiersäure durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffgas.

Dieses Verfahren schien mir sehr mangelhaft, nicht allein weil es umständlich ist, sondern auch weil man den gröfsten Theil des erhaltenen spiersauren Bleies wegwerfen mufs, da ihn die färbende Materie sehr stark anhängt, und man nur aus demjenigen Theil, den man aus den letzten mit kochenden Wasser gemachten ungefärbten Auflösungen erhält, eine sehr kleine Menge ziemlich reiner Säure erhalten kann. Ich habe defshalb einen andern Weg eingeschlagen, um die Spiersäure beinahe völlig und im reinen Zustand aus den Vogelbeeren auszuziehen, und ich glaube durch folgendes Verfahren dahin gelangt zu seyn.

Gewinnungsart der Spiersäure.

Man nehme Vogelbeeren ein wenig vor ihrer vollkommenen Reife, zerstosse sie in einem marmornen Mörser und presse den Saft stark aus. Man koche ihn in einem Kessel, setze kohlensauren Kalk dazu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, rauche ihn bis zur Syrupsconsistenz ab, und nehme den Schaum, so wie er entsteht, sorgfältig ab. Es wird bald ein körniges ziemlich reichliches Salz von spiersaurem Kalk niederfallen, welches sich sehr stark an das Gefäfs anlegt, wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, von Zeit zu Zeit umzurühren; nach Verlauf einiger Stunden giefse man die überstehende syrupähnliche Flüssigkeit von dem spiersauren Kalk ab *), wasche ihn mit ein wenig

*) Gegen das Ende des Abrauchens entwickelt sich ein Dampf, welcher die Augen und die Nase sehr reitzt.

kaltem Wasser, und presse ihn in gebrauchte Leinwand um ihn wohl zu trocknen. Dieses Salz hat ein fahlgelbes Ansehen, welches beweist, dafs es nicht ganz rein ist; man koche es ¼ Stunde lang mit gleichviel krystallisirtem basisch-kohlensauren Natron in einer Quantität Wasser, wodurch neutrales spiersaures Natron entstehen wird, welches mit einem rothgefärbten Stoff verunreiniget ist. Um es von diesem Stoff zu befreien, koche man es einige Minuten lang mit Kalkwasser oder mit etwas Kalkmilch, die sich der färbenden Materie bemächtigen, und das spiersaure Natron unverändert lassen wird, filtrire die Flüssigkeit, die hell und ungefärbt durchlaufen wird, und lasse einen Strom von kohlensaurem Gas durchstreichen, um den Kalk, welchen sie enthält, abzuscheiden; hierauf giefse man basisch-essigsaures Blei dazu, welches einen sehr weifsen Niederschlag von spiersaurem Blei bilden wird, aus welchem man, nachdem er wohl gewaschen, die Spiersäure mittelst verdünnter Schwefelsäure und Hülfe der Wärme abscheidet.

Es gelingt auch, diese Säure durch theilweise Zersetzung des unreinen spiersauren Kalks durch Schwefelsäure zu erhalten, es bildet sich saurer

---

Wenn man bei einer gemäfsigten Wärme den bis zur Syrupsdicke abgerauchten Saft destillirt: so erhält man eine aufserordentlich scharfe Flüssigkeit, die, wie mir schien, von einem flüchtigen Oel von besonderer Natur herrührt. Dieses destillirte Wasser würde ohne Zweifel, innerlich genommen, wie ein Gift wirken. Indessen ist es bekannt, dafs die Krammetsvögel, die Amseln und fast alle Vögel die Früchte dieses Baums gierig aufsuchen.

spiersaurer Kalk, welcher leicht krystallisirbar ist, und welchen man in sehr reinem Zustande erhalten kann. Man löse ihn in laulichem Wasser auf, und zersetze ihn durch schwache Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr erfolgt; aber die Spiersäure muſs man wieder im Alkohol auflösen, um die letzten Antheile von schwefelsaurem Kalk davon zu trennen. Man könnte selbst die Spiersäure durch Schwefelsäure aus dem neutralen spiersauren Kalk gänzlich abscheiden; dann muſs man aber die färbende Materie vorläufig durch Wiederauflösen in kochendem Wasser und nochmaligen Krystallisiren absondern, er ist dann sehr weiſs.

Die Spiersäure ist wahrscheinlich in den Vegetabilien sehr verbreitet, ich habe sie in ansehnlicher Menge in dem Saft der unreifen Trauben gefunden, der auch, wie *Scheele* und *Proust* beobachteten, einen ziemlich beträchtlichen Antheil an Citronensäure enthält; aber ich konnte nicht, wie letzterer, Aepfelsäure darin entdecken.

Um die Citronensäure von der Spiersäure aus dem Saft der unreifen Trauben zu trennen, ist es hinreichend, den kochenden Saft mit Kreide zu sättigen; wodurch der citronensaure Kalk, als der weniger auflösliche, niederfällt: die überstehende Flüssigkeit gieſse man ab und rauche sie ab; wobei sich ein neuer körniger Bodensatz von spiersaurem Kalk, der weniger beträgt als der vorhergehende, absetzt; man wasche ihn mit etwas Wasser, um die ihm anhängende zuckerartige Materie wegzuschaffen, und zerlege ihn mit Schwefelsäure.

Die durch eine oder die andere dieser Verfahrungsarten erhaltene Spiersäure ist sehr rein;

sie ist nicht krystallisirbar und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Nach *Donovan* ist ihre Schärfe von der Art, dafs sie sehr durchdringend auf die Geschmacksorgane wirkt; ich fand aber nicht, dafs ihr Geschmack stärker wäre als der der früher bekannten Pflanzensäuren, ja er schien mir sogar etwas schwächer zu seyn als der der Weinsteinsäure. Wie diese letztere, so verbreitet auch die Spiersäure während des Verbrennens einen Geruch wie gebrannter Zucker.

Eigenschaften der spiersauren Salze.

Die spiersauren Salze haben im Allgemeinen Aehnlichkeit mit den weinsteinsauren, indem sie sich mit Ueberschufs an Säure verbinden, welcher häufig ihre Auflöslichkeit vermindert; aber da die Spiersäure unkrystallisirbar ist, so mufs sie nothwendig auflöslichere Salze bilden als mit denselben Basen die Weinsteinsäure, deren Neigung einen festen Zustand anzunehmen, indem sie in ihre Verbindungen eingeht, beiträgt ihre Auflöslichkeit zu verringern: man kann annehmen, dafs wenn die Weinsteinsäure mit einer Base ein schwer auflösliches Salz bildet, die Spiersäure mit der nämlichen ein krystallisirbares bilde; und wenn das weinsteinsäure Salz unkrystallisirbar ist, es um so mehr das spiersaure mit derselben Base seyn werde.

In den spiersauren Salzen sättigen 100 Theile Säure eine Menge Base, die 11 oder nahe so viel Sauerstoff enthält. Die Sättigungsfähigkeit der Weinsteinsäure ist beträchtlicher; nach *Berzelius* ist sie 11,94. Nach demselben ist die der Citronensäure

13,588, die der Essigsäure 15,43, und die der Sauerkleesäure 22,062 *).

Die sauren spiersauren Salze enthalten genau zweimal so viel Säure als die neutralen.

Alle neutrale und saure spiersaure Salze blähen sich mehr oder weniger im Feuer auf und haben im Allgemeinen eine Neigung, sich an die Gefäfse anzulegen, in welchen sie krystallisiren.

Spiersaure Kali-Natron und Ammoniaksalze.

Diese Salze sind von *Donovan* untersucht worden, sie sind nicht krystallisirbar und sehr auflöslich; aber ein Ueberschufs an Säure macht sie fähig zu krystallisiren. Ich habe nicht nöthig anzuführen, dafs sich die weinsteinsauren Salze des Kali, Natrons und Ammoniaks mit einem Säure-Ueberschufs auf ähnliche Weise verhalten, um saure schwer auflöslichere Salze als ihre neutralen Verbindungen zu bilden.

Spiersaurer Kalk.

Dieses neutrale krystallisirte Salz habe ich erhalten, indem ich salzsauren Kalk in eine Auflösung von spiersaurem Natron brachte. Es entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, wenn gleich die Flüssigkeit nicht sehr mit Wasser verdünnt ist; aber einige Zeit nach der Mischung setzt sich der spiersaure Kalk in Form körniger durchsichtiger Krystalle ab, deren Gestalt ich nicht genau bestimmen konnte. Dieses Salz ist unveränderlich im

*) Vergl. d. J. Bd. XI. S. 301.

Wasser, und enthält kein Krystallisationswasser; auf glühende Kohlen gestreut, bläht es sich kaum auf und zersetzt sich. Es erfordert um sich aufzulösen 147 Theile Wasser bei einer Temperatur von 12° der hundertgr. Sc. *). Diese Auflösung hat einen schwach salzigen Geschmack, dem des mit Wasser verdünnten Salpeters ähnlich. Essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilber bilden sogleich weiße Niederschläge; die Schwefelsäure bringt im Augenblick der Mischung keine Veranderung hervor; aber einige Zeit nachher bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Kalk.

Das warme Wasser wirkt merklicher auflösend auf den spiersauren Kalk; denn weniger als 65 Theile kochendes Wasser waren hinreichend, einen Theil dieses Salzes aufzulösen; aber die Flüssigkeit hat durch Abkühlen, selbst nach mehreren Tagen, keine Krystalle gegeben, und nur durch von selbst erfolgendes Verdunsten krystallisirt das Salz.

Der spiersaure Kalk wird durch die Alkalien theilweise zersetzt, und durch kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak gänzlich. Wenn man einer gesättigten Auflösung dieses Salzes Kalkwasser im

*) Die Auflöslichkeit der krystallisirten spiersauren Salze habe ich bestimmt, indem ich etwas von jedem dieser Salze pülverte und wog, und von Zeit zu Zeit, während einigen Tagen, mit einer bestimmten Menge Wasser schüttelte; hierauf brachte ich alles auf ein abgewogenes Filter, preſste das Salz, was sich nicht auflösen wollte, zwischen Flieſspapier und trocknete es. Auf diese Weise war es mir leicht, zu erfahren, wie viel Salz sich im Wasser bei einer bestimmten Temperatur aufgelöst hatte.

Ueberschufs zusetzt, so bildet sich ein weifser flockiger Niederschlag von basisch-spiersaurem Kalk.

Zwei Grammen wohl getrockneter spiersauren Kalk wurden in einem Platinatiegel verbrannt; der befeuchtete und von neuem einer heftigen Hitze ausgesetzte Rückstand hinterliefs 0,56 Gr. sehr reinen Aetzkalk. Dieses Salz ist daher auf folgende Weise zusammengesetzt:

Spiersäure	72	100
Kalk	28	38,89
	100.	

Diese 38,89 Kalk enthalten 10,952 Sauerstoff, unter der Voraussetzung, dafs diese Erde aus 71,84 Calcium und 28,16 Sauerstoff besteht.

Saurer spiersaurer Kalk.

Ich habe dieses saure Salz durch Auflösen des spiersauren Kalks in Spiersäure, mit Hülfe einer gelinden Wärme, erhalten. Langsam krystallisirt schiefst es in sehr schönen Krystallen an, die vollkommen durchsichtige sechsseitige Prismen darstellen, deren zwei breitere gegenüberstehende Seitenflächen sich mit einer schief abgeschnittenen Spitze endigen. Dieses Salz schmeckt saurer als Weinstein, ist auch auflöslicher, weil 50 Theile Wasser bei 12° der 100gr. Sc. hinreichen es aufzulösen.

Wenn man dieser Flüssigkeit basisch-kohlensaures Natron beifügt, so trübt sie sich kaum, selbst wenn man sie kocht. Bringt man in eine andere Auflösung desselben Salzes in heifsem Wasser reines Kali, so bildet sich ein unauflöslicher Niederschlag von basisch-spiersaurem Kali und Kalk.

und die überstehende Flüssigkeit enthält eine unkrystallisirbare Verbindung der Spiersäure mit Kali und Kalk. Der saure spiersaure Kalk verbindet sich auch mit andern Metalloxyden, und bildet dreifache Salze.

1,82 Gr. krystallisirter saurer spiersaurer Kalk der Hitze ausgesetzt, schmolz leicht in seinem Krystallisationswasser unter heftigem Aufblähen; es blieb ein durchscheinender gummiartiger Rückstand, der 1,41 Gr. wog: 100 Theile dieses krystallisirten Salzes enthalten also 22,55 Krystallisationswasser. Diese 1,41 Gr. wohlgetrockneten Salzes wurden in etwas heißem Wasser wieder aufgelöst, und Schwefelsäure etwas im Ueberschuſs dazu gegossen, um den Kalk niederzuschlagen; nachdem das Gemisch mit etwas Alkohol verdünnt und filtrirt worden, wog der getrocknete und rothgeglühte schwefelsaure Kalk 0,554 Gr., die 0,23 Gr. Kalk enthalten, woraus folgt, daſs der saure spiersaure Kalk zusammengesetzt ist aus:

Spiersäure	65,48	84,53	100
Kalk	11,99	15,47	19,483
Wasser	22,55		
	100,00	100,00.	

Aber 19,483 × 2 = 38,966, eine Zahl, die von 38,89 wenig abweicht; so viel Kalk sättigen nämlich 100 Theile Säure in dem neutralen spiersauren Kalk. Also enthält der saure spiersaure Kalk gerade zweimal so viel Säure als der neutrale.

Saures spiersaures Kalk- und Ammoniaksalz.

Obschon die Spiersäure eine grofse Neigung hat dreifache Salze zu bilden, so habe ich doch ver-

nachläſsigt, dergleichen Verbindungen zu untersuchen. Ich führe den sauren spiersauren Ammoniak-Kalk an, weil er sich gleichsam von selbst gezeigt hat: ich habe ihn erhalten, indem ich Ammoniak einer Auflösung des spiersauren Kalks in einem groſsen Ueberschuſs von Spiersäure zusetzte, die Flüssigkeit zu einer dicken Consistenz abrauchte, und den Rückstand im Wasser wieder auflöste. Wenn die Krystallisation langsam von statten geht, so erhält man sehr schöne Krystalle, die genau dieselbe Form haben wie der saure spiersaure Kalk, d. h. perihexaëdrische mehr oder weniger abgeplattete Prismen, deren zwei einander entgegengesetzte Flächen mit zwei kleinen Endflächen zusammenstoſsen.

Die feuerbeständigen Kalien entwickeln Ammoniak aus diesem Salz; aber die Sauerkleesäure scheidet nur eine äuſserst kleine Menge Kalk ab, die jedoch hinreicht, ihm dieselbe krystallinische Form einzuprägen wie die des sauren spiersauren Kalks ist.

Spiersaure Strontiansalze.

Mit dem Strontian bildet die Spiersäure ein im kalten Wasser leicht auflösliches Salz: wenn die Flüssigkeit abgeraucht wird, erhält man eine weiſse, undurchsichtige, körnige, leicht krystallisirbare Masse; aber wenn das Abrauchen nicht vorsichtig geschieht, so zeigt sich dieses Salz in einer gummiartigen Gestalt. Der spiersaure Strontian ist an der Luft unveränderlich: wenn man in seine hinlänglich concentrirte Auflösung einen Ueberschuſs von Spiersäure gieſst, so bildet sich ein krystalli-

nischer Niederschlag von saurem spiersauren Strontian: dieser letztere zwischen Fliefspapier geprefst, um die überschüssige Säure wegzunehmen, die nicht zu seiner Zusammensetzung gehört, ist mittelmäfsig auflöslich in kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst ihn ziemlich leicht auf und die Flüssigkeit krystallisirt durch Erkalten. Dieses saure Salz in einer Schaale erhitzt, bis es anfieng sich zu zersetzen, kam nicht zum Schmelzen.

Spiersaure Barytsalze.

Wenn man mit Wasser verdünnte Spiersäure mit Barytwasser sättigt und die Flüssigkeit abraucht, so bilden sich Häutchen, die in der Flüssigkeit zu Boden fallen, die aber kein krystallinisches Gefüge zeigen. Der spiersaure Baryt ist unkrystallisirbar, auflöslich im Wasser, unveränderlich an der Luft, und gleicht einem Gummi. Der saure spiersaure Baryt ist auch unkrystallisirbar und unveränderlich an der Luft, aber auflöslicher und durchscheinender als das neutrale Salz. Wenn man einen Ueberschufs von Barytwasser dazu giefst: so erzeugt sich ein weifser flockenartiger Niederschlag von basisch-spiersaurem Baryt, welcher sich fast gänzlich mit Hülfe der Wärme wieder auflöst.

Spiersaure Talkerdesalze.

Die neutrale spiersaure Talkerde krystallisirt vollkommen; sie ist von *Donovan* untersucht worden, und nach diesem Chemiker erfordert sie 28 Theile Wasser bei 15° der 100gr. Sc. um sich aufzulösen: in der Hitze bläht sie sich auf.

Die saure spiersaure Talkerde habe ich sehr auflöslich, unveränderlich an der Luft, und durch-

sichtig wie arabisches Gummi gefunden; Kali zersetzt sie zum Theil, und scheidet ein unauflösliches basisch-spiersaures Salz aus Talkerde und Kali ab.

Spiersaure Thonerde.

Nach *Donovan* kann sich die Spiersäure nicht mit Thonerde verbinden; dem zu Folge schlägt er diese Säure als ein vortreffliches analytisches Mittel vor, um die Thonerde von den übrigen Erden zu scheiden. Ich weiſs nicht, was diesen Chemiker täuschen konnte; aber ich habe mich wohl überzeugt, daſs die mit Wasser verdünnte Spiersäure die gepülverte Thonerde mit der gröſsten Leichtigkeit auflöst, besonders bei gelinder Wärme, und eine unkrystallisirbare Verbindung giebt, die durch das Abrauchen eine gummiartige, durchsichtige, an der Luft unveränderliche, Masse liefert. Diese Verbindung, welche die Lackmustinctur schwach röthet, scheint selbst so innig, daſs sie durch Kali nicht niedergeschlagen wird, und um so weniger durch Ammoniak.

Es giebt auch eine basisch-spiersaure Thonerde, die im Wasser schwer auflöslich ist.

Die spiersauren Verbindungen der Glycin-, Ytter- und Zirkonerde habe ich nicht untersucht; es ist zu vermuthen, daſs die beiden ersten unkrystallisirbar sind.

Spiersaurer Zink.

Dieses Salz habe ich sowohl durch directe Verbindung der Spiersäure mit Zinkoxyd, als auch durch Zersetzung des spiersauren Kalks mit schwefelsaurem Zink erhalten. Die Krystalle des spier-

säuren Zinks, wenn sie sich langsam gebildet haben, sind sehr in die Augen fallend; sie bilden kurze vierseitige, an den Enden schief abgestumpfte Prismen, zuweilen sind sie an der Spitze ganz gerade abgestumpft, manchmal unvollkommen, woraus zwei kleine Flächen auf zwei von den Endkanten entstehen.

Der spiersaure Zink ist hart, klingend, glänzend; er erfordert wenigstens 10 Theile kochendes Wasser um sich aufzulösen, und lange vorher, ehe die Flüssigkeit erkaltet, fällt der gröfste Theil des Salzes nieder; auch ist er viel weniger in kaltem Wasser auflöslich, er braucht davon 55 Theile bei einer Temperatur von 12° der 100gr. Sc. Bei jedesmaligem Wiederauflösen dieses Salzes scheidet sich ein krystallinischer Bodensatz von basisch-spiersaurem Zink ab, welcher in kochendem Wasser unauflöslich ist.

Der spiersaure Zink wird zum Theil durch Ammoniak zersetzt und es entsteht ein dreifaches krystallisirbares Salz.

Wenn man in eine Auflösung von spiersaurem Zink essigsaures Blei bringt und den Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt: so erhält man Spiersäure, die aber noch zinkhaltig ist. Der spiersaure Zink einer Temperatur ausgesetzt, die nicht stark genug ist um ihn zu zersetzen, schmilzt nicht, und verliert 10 Procent Wasser.

2 Grammen dieses Salzes wohl getrocknet, wurden in einem Platinatiegel verbrandt, der mit Salpetersäure behandelte und rothgeglühte Rückstand hinterliefs 0,71 Gr. Zinkoxyd. Der spiersaure Zink besteht also aus:

Spiersäure	58,05	.	64,5	.	100
Zinkoxyd	31,95	.	35,5	.	55,426
Wasser	10,00				
	100,00		100,0.		

Wenn man mit *Gay-Lussac* und *Berzelius* annimmt, daſs 100 Theile sich mit 24,4 Sauerstoff verbinden, so müssen die 55,426 Zinkoxyd 10,871 Sauerstoff enthalten, welches nahe der Zahl 10,9514 kommt, besonders wenn man bemerkt, daſs der spiersaure Zink die Lackmustinctur schwach röthet.

Saurer spiersaurer Zink.

Ich habe dieses säuerliche Salz durch Auflösen des spiersauren Zinks in Spiersäure, Krystallisiren und Abwaschen der Krystalle mit Wasser oder Alkohol erhalten. Dieses saure Salz ist viel auflöslicher als das neutrale spiersaure Zink, und erfordert nur 23 Theile Wasser bei 15° der 100gr. Sc. zur Auflösung. Langsam krystallisirt, liefert es längliche Octaëder mit viereckigen Basen: in der Hitze schmilzt es, bläht sich auf, läſst einen Rückstand von gummiartigen Ansehen zurück, und verliert, nach starkem Austrocknen, 8,33 Procent Wasser.

1,65 Gr. wohlgetrockneter saurer spiersaurer Zink, durch Verbrennen zerlegt, hinterlieſs 0,357 Gr. Zinkoxyd. Dieses Salz ist also zusammengesetzt wie folgt:

Spiersäure	71,88	.	78,41	.	100
Zinkoxyd	19,79	.	21,59	.	27,6744
Wasser	8,33				
	100,00		100,00.		

Da 27,6744 × 2 = 55,3488, welches sich 55,426 sehr nähert: so ist das Zinkoxyd in dem säuerlichen Salze mit zweimal so viel Säure verbunden, als in dem neutralen. Alle andere sauren spiersauren Salze scheinen offenbar demselben Gesetz unterworfen zu seyn.

Basisch-spiersaurer Zink.

Ich habe angeführt, daſs durch Wiederauflösen des spiersauren Zinks im Wasser sich ein Niederschlag von basisch-spiersaurem Zink absetzt, welcher in kochendem Wasser unauflöslich ist. 1,85 Gr. dieses Pulvers wurden, nachdem es vorher getrocknet worden, in einem Platinatiegel verbrannt; es blieb 0,89 Gr. Zinkoxyd zurück, woraus hervorgeht, daſs dieses basische Salz besteht aus:

Spiersäure	.	51,89	. 100
Zinkoxyd	.	48,11	. 92,708
		100,00.	

Krystallisirtes spiersaures Blei.

Donovan hat dieses Salz aus seiner Auflösung in Spiersäure erhalten. Es muſs als neutrales spiersaures Blei betrachtet werden; denn wir werden sehen, daſs das weiſse Pulver, welches durch Mischung des essigsauren Bleis mit einem auflöslichen neutralen spiersauren Salz entsteht, mit basisch-spiersaurem Blei vermengt ist. Das spiersaure Blei erscheint gewöhnlich in Gestalt kleiner Blättchen, die gewissen Talkarten ähneln, und Silberglanz besitzen. Wenn die Krystalle vollkommen gebildet sind, so zeigen sie verseitige sehr abgeplattete an der Spitze schief abgestumpfte Prismen, zuweilen

erscheinen sie büschelförmig aus seidenartigen Nadeln gebildet, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunct auslaufen.

Nach *Donovan* ist dieses Salz in seinem 500fachen Gewicht Wassers nicht auflöslich; indessen muſs es doch eine gewisse Auflöslichkeit besitzen, weil wenn man es mit Wasser kocht, die Flüssigkeit, welche die Lackmustinctur nicht röthet, durch von selbst erfolgendes Verdunsten, nadelförmige Krystalle von spiersaurem Blei giebt; der Antheil Salz, welcher der Wirkung des kochenden Wassers widersteht, wird darin weich und läſst sich in Fäden ziehen, die in einer niedrigern Temperatur zerbrechlich werden, ohngefähr wie die harzigen Stoffe. Obgleich die chemische Natur des spiersauren Bleis durch diese Behandlung nicht verändert wird, so hat es doch nichts desto weniger einen gewissen Grad von Cohäsion angenommen, die seine Auflöslichkeit vermindert; es wird dicht und hart, wenn es in Masse ist, und bröcklich, wenn es als Pulver angewendet wurde: Eigenschaften, die *Donovan* dem basisch-spiersauren Blei beigelegt hat; aber das Salz, welches er unter diesem Namen beschrieb, schien mir nur neutrales spiersaures Blei zu seyn.

Kochender destillirter Essig wirkt auf das spiersaure Blei auflösender als kochendes Wasser; aber so bald als das Salz durch die Wärme erweicht ist, läſst seine Wirkung nach.

1 Gramme krystallisirtes spiersaures Blei, gut getrocknet und in einem Platinatiegel rothgeglüht, fieng an sich aufzublähen und verbrannte; es blieb ein Rückstand, der 0,6 Gr. am Gewicht betrug,

welcher mit destillirtem Essig behandelt, sich mit Ausnahme von 0,15 Gr. metallischem Blei auflöste; woraus folgt, daſs das krystallisirte spiersaure Blei zusammengesetzt ist aus:

Spiersäure	.	38,85	.	100
Bleioxyd	.	61,15	.	157,4
		100,00.		

157,4 Bleioxyd enthalten 11,253 Sauerstoff.

Das aus einem spiersauren Salz durch Niederschlagen erhaltene spiersaure Blei zeigt andere Resultate. Wenn man in eine Auflösung eines neutralen spiersauren Salzes, neutrales essigsaures Blei gieſst, und die Flüssigkeit filtrirt, um den weiſsen Niederschlag abzusondern: so röthet sie die Lackmustinctur und setzt nach einigen Stunden eine Quantität krystallisirtes spiersaures Blei ab.

2,5 Gr. des ersten weiſsen pulverigen Niederschlags wurden mit Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt war, behandelt; ein Theil der Flüssigkeit wurde gekocht, abgeraucht, und der Rückstand mit Alkohol behandelt; es blieben 2,29 Gr. schwefelsaures Blei zurück, welches im Feuer getrocknet, ein Aequivalent von 1,686 Gr. Bleioxyd ist; hieraus folgt, daſs dieses spiersaure Salz zusammengesetzt ist aus:

Spiersäure	.	32,57	.	100
Bleioxyd	.	67,43	.	207,012
		100,00.		

Diese 207,012 Bleioxyd enthalten 14,7 Sauerstoff. Dieses Salz ist also ein Gemeng aus spiersaurem und basisch-spiersaurem Blei. Das letztere habe

ich durch Digeriren des Ammoniaks über spiersaurem Blei erhalten, es bleibt ein flockiges Pulver des basisch-spiersauren Salzes zurück; aber die alkalische Flüssigkeit enthält auch etwas davon aufgelöst, wovon ein Theil, so wie sich das Ammoniak verflüchtigt, niederfällt, ein anderer Theil mit dem spiersauren Ammoniaksalz verbunden bleibt, um ein dreifaches Salz zu bilden, welches krystallisirt. Uebrigens wird das basisch-spiersaure Blei durch kochendes Wasser weder erweicht, noch in eine harte oder bröckliche Masse umgebildet, wie diefs mit dem neutralen spiersauren Blei der Fall ist.

Ich kenne kein saures spiersaures Blei. *Donovan*, welcher von dieser Verbindung spricht, sagt, dafs es niemals eine feste Gestalt annehme. Ich habe es zu bereiten gesucht, indem ich Spiersäure über gepülvertem spiersauren Blei, das sich nach seiner gewöhnlichen Weise erweicht hat, kochen liefs; aber es hat sich nur ein kleiner Theil davon aufgelöst, und durch Erkalten habe ich krystallisirtes spiersaures Blei erhalten. Zwei Tage nachher wurde die über den Krystallen stehende Flüssigkeit abgeraucht; sie lieferte einen fast ganz aus Spiersäure gebildeten Rückstand, der sich, einige Spuren von spiersaurem Blei ausgenommen, im Alkohol auflöste.

Spiersaure Quecksilbersalze.

Wenn man einer salpetersauren Quecksilber-Protoxyd-Auflösung Spiersäure zusetzt, so bildet sich ein weifser pulveriger Niederschlag von spiersaurem Protoxyd-Quecksilber. Dieses Salz ist im Wasser schwer auflöslich.

Das spiersaure Quecksilberhyperoxyd erhält man durch Erhitzung der Spiersäure über rothem Quecksilberoxyd. Dieses Salz ist unkrystallisirbar und von gummiartigem Ansehen; das Wasser theilt es in zwei Verbindungen, wovon die eine mit Ueberschuſs an Säure auflöslich, die andere unauflöslich ist.

Spiersaure Silbersalze.

Läſst man Spiersäure auf Silberoxyd mit Hülfe der Wärme wirken, so nimmt die Flüssigkeit sogleich ein bräunliches Ansehen an; es erfolgt ein Aufbrausen, welches von Erzeugung von Kohlensäure herrührt; es entbindet sich auch Essigsäure und alles scheint eine theilweise Zersetzung der Spiersäure anzuzeigen; aber bald entfärbt sich die Auflösung gänzlich, ein Theil Silberoxyd vereinigt sich mit der vegetabilischen Materie, die durch Zersetzung eines Theils der Säure entstanden ist, und bildet eine schwärzlichbraune unauflösliche Verbindung. Durch Abrauchen der filtrirten Flüssigkeit erhält man eine gummige unkrystallisirbare Masse von spiersaurem Silber. Wenn man diese gummige Masse mit einer gewissen Menge Spiersäure verdünnt, so schlägt sich ein körniges Salz von saurem spiersauren Silber nieder; mit etwas Wasser oder Alkohol gewaschen, und im heiſsen Wasser wieder aufgelöst, krystallisirt es sehr leicht; aber seine Gestalt habe ich nicht mit Genauigkeit bestimmen können. Dem Feuer ausgesetzt schmilzt es, bläht sich auf und zersetzt sich.

Spiersaure Kupfersalze.

Die Spiersäure, mit Kupferoxyd verbunden, giebt ein auflösliches unkrystallisirbares, an der Luft unveränderliches Salz, das in dem Gefäfs einen firnifsartigen schön grünen Ueberzug bildet. Das saure spiersaure Kupfersalz ist auch unkrystallisirbar; seine Auflösung im Wasser wird durch Kali nur theilweise niedergeschlagen; es scheint, dafs sich ein dreifaches Salz bildet, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird, wie diefs bei dem weinsteinsauren Kali der Fall ist, wie *Thenard* bemerkt hat.

Spiersaure Eisensalze.

Mit Hülfe der Wärme löst die Spiersäure das Eisen unter Entbindung von Wasserstoffgas auf; die abgerauchte Flüssigkeit hinterläfst eine gummiartige braune, an der Luft unveränderliche, Masse; das saure spiersaure Eisen verhält sich eben so.

Spiersaure Mangansalze.

Läfst man Spiersäure auf kohlensaures Manganprotoxyd wirken: so löst es sich mit Aufbrausen auf; man erhält ein gummiartiges, unkrystallisirbares spiersaures Mangan. Giefst man in die Auflösung dieses sehr auflöslichen Salzes einen Ueberschufs von Spiersäure, so fällt ein weisses Pulver von saurem spiersauren Mangan nieder. Dieses Salz löst sich in kochendem Wasser wieder auf, und giebt durch Abkühlen durchsichtige blafsröthliche Krystalle, die sich in sphärischen Gruppen aneinander legen. Das saure spiersaure Mangan erfordert zur Auflösung 41 Theile Wasser bei 15°

der 100gr. Sc. In der Hitze schmolz es nicht, wie die meisten andern sauren spiersauren Verbindungen, und schäumte nur wenig auf, als es anfieng sich zu zersetzen.

Spiersäure Zinnsalze.

Sie sind sehr auflöslich; unkrystallisirbar; und ziehen ein wenig Feuchtigkeit aus der Luft an.

Die Verbindungen mit Spiesglanz, Kobalt, Molybdän, Platin, Titan und Uranium habe ich nicht untersucht; aber ich vermuthe, dafs sie, das letzte vielleicht ausgenommen, unkrystallisirbar sind.

Versuche über die Spiersäure.

Von

VAUQUELIN.

Aus dem Franz.*) übersetzt von *Raab* revidirt von *Bischof*.

Donovan, welcher die sauren Säfte einiger Vegetabilien von Neuem einer chemischen Analyse unterwarf, fand, daſs sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche *Scheele* und einige seiner Nachfolger mit der Aepfelsäure verwechselt haben; und daſs, was sehr merkwürdig ist, die Säure aus den Aepfeln, welche man gänzlich aus Aepfelsäure gebildet glaubte, im Gegentheil gröſstentheils aus dieser eigenthümlichen Säure zusammengesetzt sey.

Da *Donovan* diese Säure in den Vogelbeeren häufiger als in andern Früchten antraf: so hat er ihr den Namen *Spiersäure* gegeben, um sie von der Aepfelsäure zu unterscheiden, mit welcher sie fast immer in gröſserer oder in geringerer Menge *in den Vegetabilien* vermischt vorkommt, ausgenommen in der Hauswurz (Sempervivum tectorum), wo sie *Donovan* nicht gefunden hat.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. VI. P. 337 fg.

Da mir die von *Donovan* angegebenen specifischen Eigenschaften dieser Säure, wenigstens diejenigen, welche sich in der Uebersetzung seiner Abhandlung angegeben finden, nicht ganz bestimmt ausgesprochen scheinen: so habe ich mich entschlossen, eine hinlängliche Quantität davon zu bereiten, um sie in vielfältigern Beziehungen kennen zu lernen, und *Donovan's* Entdeckung zu berichtigen.

Bereitung der Spiersäure.

Gegen die Mitte Octobers sammelte ich so viel Vogelbeeren als nöthig war, um 50 Liter Saft zu erhalten. Sie wurden in einem marmornen Mörser zerstossen und stark ausgepreſst. Da die Beeren reif waren, so war der Saft, den sie lieferten, klebrig und lieſs sich schwer filtriren, aber 12 bis 14 Tage an einem mäſsig warmen Ort aufbewahrt, gährt er mit allen Erscheinungen, die gewöhnlich diesen Proceſs begleiten: nämlich schaumigen Aufbrausen, Absetzung einer gleichsam gallertartigen Materie, die nach meiner Erfahrung bloſs Hefe ist, und schwach weinigen Geruch. Der Saft filtrirt dann leicht, und wenn man ihn destillirt: so erhält man eine kleine Quantität Alkohol von einem eigenthümlichen Geruch und Geschmack.

Da die Säure während dieser Gährung keine Veränderung erleidet, so ist es nützlich, den Saft derselben auszusetzen, um ihn von der klebrigen Beimischung, die das Filtriren der Flüssigkeit hindert, zu befreien, und wovon ein Theil die Säure begleitet, wenn man sie, wie ich unten anführen werde, mit essigsaurem Blei niederschlägt.

Ich vermuthete anfänglich, daſs die Zähigkeit dieses Saftes von Gallerte herrühre; aber als ich gleichviel raffinirten Zucker damit zergehen lieſs, erhielt ich keine Gallerte, sondern bloſs eine Art dicken Syrup wie Gummisyrup: eine gröſsere Menge Zucker entzog diesem Saft noch mehr seine gallertartige Beschaffenheit.

Der Saft der Vogelbeeren hält einen kleinen Antheil rothfärbender Materie von der Frucht zurück; diese Farbe geht in Berührung mit Zinn ins Carmoisinrothe über, und wird durch Kalien grünlichgelb: sie fällt mit der Spiersäure nieder, wenn man in die Flüssigkeit, in welcher beide sich vereinigt finden, essigsaures Blei bringt.

Der Saft der Vogelbeeren enthält noch einen scharfen und brennenden Stoff, wie die Bertramwurzel, welcher der Zunge sehr beschwerlich fällt und im Wasser und Alkohol auflöslich ist; er ist mit einer braunen bittern Substanz begleitet.

Da der Saft der Vogelbeeren in Gährung übergeht und Alkohol liefert, so muſs er einen kleinen Antheil Zuckersoff enthalten.

Die zerquetschten und ausgepreſsten Vogelbeeren enthalten eine gelbe Substanz, welche man durch warmen Alkohol und warmen Aether absondern kann. Sie hat keinen Geschmack, schmilzt im Feuer und entwickelt sich in schwach aromatischen Dämpfen: dieser Stoff, welchen man als ein Harz betrachten kann, scheint vorzüglich in dem Mark der Früchte vorhanden zu seyn.

Beobachtungen über die Eigenschaften des Vogelbeersaftes.

Der Saft der Vogelbeeren hat eine blaſs rosenrothe Farbe, einen sehr sauren und bittern Geschmack. Er kann durch kohlensauren Kalk, selbst mit Hülfe der Wärme nicht ganz gesättigt werden; es erfolgt jedoch in den ersten Momenten ein Aufbrausen, welches bald nachläſst. Kocht man ihn auch mit einem Ueberschuſs von kohlensaurem Kalk, so bleibt doch die Flüssigkeit beständig sauer.

Die Verbindung der Spiersäure mit Kalk fällt nicht nieder; unten in der Flüssigkeit findet man bloſs den überschüssigen kohlensauren Kalk, welchen man zugesetzt hat.

Wenn man der, zur Absonderung des kohlensauren Kalks, filtrirten Flüssigkeit kohlensaures Kali zusetzt, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, die Flüssigkeit neutralisirt sich, und das in der ersten Operation gebildete Kalksalz fällt nieder, besonders, wenn man die Flüssigkeit erwärmt.

Indessen bleibt noch ein Antheil dieses Kalksalzes aufgelöst; denn wenn man die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke abraucht, und den Rückstand in eine kleine Quantität kaltes Wasser einrührt: so bleibt ein weiſses, dem ersten ähnliches Pulver übrig: es scheint, daſs sich ein saures spiersaures Kalksalz bildet.

$\frac{1}{2}$ Litre Vogelbeersaft lieferte $13\frac{1}{2}$ Grammen von diesem Kalksalz; aber die ganze Quantität Säure, die in dem Vogelbeersaft enthalten war, findet sich nicht an den Kalk gebunden: der gröſste Theil hat sich mit dem Kali vereinigt.

100 Theile dieses sehr trocknen Kalksalzes lieferten durch Zersetzung im Feuer 33 Aetzkalk; es enthält also 67 Säure, wenn man annehmen darf, daſs es keine Feuchtigkeit mehr enthalten habe.

Wenn man essigsaures Blei in Vogelbeersaft bringt: so bildet sich ein weiſser, undurchsichtiger, dicker, breiartiger und voluminöser Niederschlag, aber nach Verlauf von 6 Stunden nimmt dieser Niederschlag allmählig an Volum ab, verliert seine Undurchsichtigkeit, und nimmt eine krystallinische Form, eine Art Durchsichtigkeit und einen starken Glanz an. Dieser krystallinische Zustand fängt immer an den obern Theil des Niederschlags an, und pflanzt sich fort bis auf den untern. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit setzt auch einige Krystalle ab, die weiſser, gröſser und glänzender sind. Wenn man die Spiersäure mehreremale niederschlägt, so ist der erste Niederschlag gefärbter als der zweite: der dritte gar nicht mehr gefärbt, und die Krystalle, aus welchem er besteht, sind glänzender.

1 Deciliter Vogelbeersaft nahm um gesättigt zu seyn, 5 Grammen basisch-kohlensaures Kali auf.

Wenn man den Vogelbeersaft mit Kali sättigt, und dann mit essigsaurem Blei niederschlägt: so scheint der Niederschlag gröſser, als wenn der Saft nicht gesättigt worden war, und statt nach 6 nimmt er erst nach 48 Stunden eine krystallinische Form an; aber dieſs fängt immer auf den obern Theil an. Die Farbe des Niederschlags statt rosenroth zu seyn, ist grünlichgelb.

Das spiersaure Blei ist in kaltem Wasser wenig auflöslich, aber merklicher in kochendem; sei-

ne Auflösung krystallisirt durch Erkalten in schönen, weißsen, glänzenden, perlenmutterartigen Nadeln, die viel Aehnlichkeit mit der sublimirten Benzoesäure haben.

Während das spiersaure Blei mit Wasser kocht, erweicht der Theil, welcher wegen Mangel an Wasser nicht aufgelöst wird, schmilzt einigermaßsen und vereinigt sich in eine einzige Masse, welche sich durch das Aufwallen über die Flüssigkeit erhebt und wieder zu Boden fällt, wo sie sich anhängt, wenn die Flüssigkeit aufhört zu kochen.

Die Auflösung dieses Salzes ist schwach sauer; was ohne Zweifel *Donovan* veranlaſste zu glauben, daſs das spiersaure Blei, wenn man es auf diese Art kocht, sich in ein *saures* und *basisches* Salz zersetze; aber wenn man den Rückstand nach und nach mit verschiedenen Quantitäten kochendem Wasser behandelt, bis er gänzlich aufgelöst ist: so sieht man, daſs eine jede dieser Auflösungen schwach sauer ist, und daſs nur eine äuſserst kleine Menge unauflösliche sehr gefärbte Materie übrig bleibt, welche Bleioxyd mit Phosphorsäure und einem färbenden Stoff verbunden ist, wie weiter unten gezeigt werden wird. Alle diese Auflösungen krystallisiren durch Erkalten, und ihre Mutterlaugen geben von Neuem Krystalle durch das Abrauchen. Das krystallisirte und, während mehreren Tagen bei einer Temperatur von 40—50° getrocknete, spiersaure Blei enthält $12\frac{1}{2}$ Procent Wasser, welches man durch eine stärkere Hitze trennen kann. So getrocknet hat dieses Salz durch die Analyse mit Schwefelsäure 33 Säure und 67 Bleioxyd gegeben.

Da ich mit aller möglichen Sorgfalt die Gegenwart des äpfelsauren Bleis in dem spiersauren gesucht hatte, ohne etwas finden zu können: so vermuthete ich, dafs dieses Salz vielleicht in den Mutterlaugen, woraus die Spiersäure durch essigsaures Blei niedergeschlagen worden, geblieben wäre; aber jeder Versuch, es in demselben zu entdecken, war ohne Erfolg. Desgleichen kochte ich mit Wasser spiersaures Blei, aus Vogelbeersaft bereitet, welcher vorher mit Kali gesättigt worden war: es löste sich fast ganz auf, und krystallisirte durch Erkalten und Abrauchen der Flüssigkeit; das was der Auflösung widerstand, betrug kaum den 40sten Theil des angewandten Salzes, und hatte eine bräunlichgelbe Farbe. Dieser Rückstand in lauem Wasser eingerührt und der Wirkung überschüssigen Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, lieferte durchaus nichts anders als Bleioxyd, einen färbenden Stoff und Phosphorsäure.

Wenn indessen der Vogelbeersaft Aepfelsäure enthalten hätte: so würde dieser unfehlbar zugleich mit dem Blei wie die Spiersäure niedergefallen seyn, und ich würde sie in der unauflöslichen Materie gefunden haben. Ich schliefse hieraus, dafs die Früchte des Vogelbeerbaums keine Aepfelsäure enthalten, und es ist wahrscheinlich, dafs *Donovan* für äpfelsaures Blei genommen hat, was nur ein Gemeng aus phosphorsaurem Blei und einer färbenden auch mit Blei verbundenen Materie ist.

Gewinnung der Spiersäure.

Das von *Donovan* angegebene Verfahren ist sehr gut, es besteht zum Theil darin, dafs man

das spiessaure Blei durch Schwefelsäure zersetzt, so daſs sich ein saures sehr auflösliches Salz bildet, welches man durch heiſses Wasser von dem schwefelsauren Blei trennt, und in die Auflösung desselben einen Strom von Schwefelwasserstoffgas streichen läſst; man filtrirt die Flüssigkeit und engt sie ein. Aber um diese Säure rein und ungefärbt zu erhalten, ist es nöthig, schon durch Krystallisation gereinigtes spiersaures Blei anzuwenden; denn so wie es durch Niederschlagen des Vogelbeersaftes erhalten wird, enthält es immer Phosphorsäure und die färbende Materie.

Eigenschaften der Spiersäure.

Diese Säure durch Abrauchen in eine syrupartige Consistenz gebracht, krystallisirt in Häufchen: in diesem festen Zustand, obgleich sie noch viel Wasser enthält, besitzt sie einen sehr sauren Geschmack. An einem kalten und feuchten Ort zergeht sie und wird flüssig; sie ist also zerflieſslich.

In einer kleinen Retorte der Hitze unterworfen, schmilzt dise Säure, entwickelt wässerige ein wenig saure Dämpfe; endlich sublimirt sie sich gänzlich in Form weiſser Nadeln, die einen auſserordentlich starken Geschmack besitzen; sie läſst nichts als eine kohlige Spur zurück. Die Spiersäure ist also fähig zu krystallisiren und sich zu verflüchtigen, ohne eine sehr merkliche Veränderung zu erleiden, indessen der Niederschlag, den sie in dem essigsauren Blei hervorbringt, nimmt die krystallinische Gestalt nicht an wie der, den die nicht sublimirte Säure giebt.

Die Spiersäure im Wasser aufgelöst, schlägt weder Kalk- noch Baryt-Wasser nieder, obgleich der spiersaure Kalk nicht sehr auflöslich ist. Sie schlägt das essigsaure Blei in weissen Flocken nieder, die bald eine krystallinische Gestalt annehmen. Dieses ist eine der vorzüglichsten Eigenschaften, woran man die Spiersäure erkennen kann.

Sie bildet mit Kali ein zerfliefsliches Salz, welches man ohne Zersetzung der Säure, wenigstens eines Theils derselben, nicht vollkommen austrocknen kann. Sie bleibt nach dem Erkalten flüssig, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nach einiger Zeit bemerkt man kleine sehr biegsame Nadeln.

Das Salz, welches sie mit Baryt liefert ist auflöslich und krystallisirbar; aber es nimmt keine bestimmte Gestalt an.

Die Analyse, welcher wir dieses getrocknete Salz unterworfen haben, lieferte: Spiersäure 47, Baryt 53.

Es ist unmöglich, die Spiersäure mit getrocknetem Kupferoxyd vollkommen zu sättigen. So lange man sie auch darüber kocht, und so concentrirt sie auch ist, so bleibt doch die Verbindung immer etwas sauer. Sie ist im Wasser sehr auflöslich, und krystallisirt nicht; verwandelt sich im Gegentheil durch eine gelinde Abrauchung in eine Art durchsichtigen Firnifs von einer schönen grünen Farbe.

Mit Salpetersäure behandelt, geht die Spiersäure leicht und schnell in Sauerkleesäure über; es entwickelt sich vom Anfang an Kohlensäure, welche das Salpetergas begleitet. In dieser Eigen-

schaft und mehreren andern nähert sich die Spiersäure am meisten der Aepfelsäure.

Analyse der Spiersäure.

Das Mittel, wodurch es uns bis jetzt am besten gelang, die Spiersäure zu zerlegen, besteht darin, das wohlgetrocknete spiersaure Blei mit ebenfalls getrocknetem Kupferoxyd zu mengen, und dasselbe in dem Apparat von *Berzelius*, welchen sich *Berard* zur Analyse verschiedener thierischer Stoffe bediente, zu erhitzen.

In den Versuchen, die wir zu diesem Behuf angestellt haben, wurde 1 Gramme spiersaures Blei mit 5 Grammen Kupferoxyd angewandt, und das Gemeng mit noch 2 Grammen von letzterm bedeckt. Dieses Gemeng erzeugte durch stufenweise Erhitzung 170 Cubik-Centimeter Gas, welches, da es gänzlich von Kaliauflösung verschluckt wurde, für Kohlensäure gehalten werden muſs. Der Gewichtsverlust des Apparats betrug 800 Milligrammen: die in dem angewandten spiersauren Blei enthaltene Säure betrug, nach der oben angeführten Analyse, 550 Milligrammen.

Macht man die Berechnung nach diesen Resultaten: so findet man, daſs 100 Theile Spiersäure zusammengesetzt sind aus:

Wasserstoff	16,8
Kohlenstoff	28,3
Sauerstoff	54,9
	100,0.

Das Verhältniſs zwischen Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff ist fast wie 1 : 2 : 3, der Was-

serstoff allein beträgt etwas zu viel. Wenn man nun das Verhältniſs des Sauerstoffs der Spiersäure zu dem der durch sie gesättigten Basen sucht: so findet man, daſs es wie 4 zu 1 ist. Man wird sich davon überzeugen, wenn man einen Blick auf die Analyse der spiersauren Kalk- und Bleiverbindungen wirft. Dieses Verhältniſs ist indessen nicht genau, bei dem spiersauren Baryt, bei welchem der Sauerstoff wie 4½ zu 1 seyn würde; aber es ist möglich, daſs das Salz nicht vollkommen trocken war, und daſs ich einen Antheil Feuchtigkeit als Säure gerechnet habe.

Die Eigenschaften, welche *Donovan* in der Spiersäure erkannt hatte, und besonders diejenige, welche ihre Verbindung mit Bleioxyd zeigt, sprechen schon sehr dafür, daſs sie eine neue Säure seyn möchte, indessen lassen sie vielleicht, um völlige Ueberzeugung zu gewähren, noch einiges zu wünschen übrig. Diejenigen, welche ich hinzufügte, geben, indem sie die Meinung *Donovan's* in der Hauptsache bestätigen, der Geschichte dieser neuen Säure etwas mehr Vollständigkeit, und beweisen, daſs die Vogelbeeren keine Aepfelsäure enthalten, wie *Donovan* geglaubt hat.

Diese Säure, welche weiſs, ohne Geruch und von angenehmen Geschmack ist, wenn sie rein ist, könnte nöthigen Falls die Weinsteinsäure und die Citronensäure in der Medicin und in den Künsten ersetzen. Mit einem einfachen oder gewürzhaften Syrup in schicklicher Menge vermischt, giebt sie ein sehr angenehmes Getränk.

Versuche
über
die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien, und insbesondere mit dem Kali, zur Bestimmung des Zustandes, in welchem die Alkalien in dieser Verbindung sich befinden.

Von
VAUQUELIN.

Frei übersetzt aus dem Franz. *) mit Anmerkungen vom Dr. *Bischof*.

Als ich diese Arbeit unternahm, hatte ich die Absicht, eine Aufgabe zu lösen, welche im ersten Augenblick sehr einfach scheint, aber sehr schwierig wird, wenn man sie auf dem Wege der Erfahrung zu lösen sucht. Diese Aufgabe ist, zu bestimmen, in welchem Zustande die Alkalien und Erden in ihren Verbindungen mit dem Schwefel sich befinden.

Nur seitdem die Chemiker wissen, dafs diese Körper metallische Oxyde sind, konnten sie sich dieses Problem vorsetzen. Da die früher bekannten

*) Annales de Chim. et de Phys. T. VI. P. 5 fg.

Metalloxyde ihren Sauerstoff in dem Augenblicke verlieren, wo sie sich mit dem Schwefel durch Hülfe der Wärme verbinden: so war mit einiger Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dafs diefs auf dieselbe Weise bei den Alkalien und Erden geschehe. Man möchte freilich muthmafsen, dafs die starke Verwandtschaft dieser Metalle zum Sauerstoff seiner Abscheidung entgegen seyn sollte; allein diese Vermuthung scheint viel zu verlieren, wenn man erwägt, dafs Mangan- und Eisenoxyd, dessen Metallen man eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht absprechen kann, weil wenigstens das eine von ihnen die Alkalien zersetzt, durch den Schwefel zerlegt und in einfache Schwefelmetalle verwandelt werden.

Berthollet zeigte in einer sehr trefflichen Abhandlung über die Schwefelmetalle die Gegenwart der Schwefelsäure in der Auflösung dieser Stoffe im Wasser; allein zu jener Zeit konnte man die Erzeugung derselben auf keine andere Weise als durch die angenommene Zersetzung des Wassers erklären, was hinreichte für alle damals bekannte Thatsachen.

Indessen *Berthollet* beschreibt selbst einen Versuch, in welchem es schwieriger ist, die Erzeugung der Schwefelsäure, welche man findet, zu begreifen: nämlich da, wo er ein Schwefelmetall in absolutem Alkohol auflöste; er nahm damals seine Zuflucht zu einer Zersetzung des Alkohols selbst.

Wenn wir übrigens die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche und die daraus abgeleiteten Resultate dargestellt haben, so werden wir, indem wir sie vergleichen, sehen, welcher Hypothese man

den Vorzug geben könne; allein auch unter der Voraussetzung, daſs diejenige, welche ich annehme, nicht die wahre wäre: so kann ich doch nicht glauben, meine auf diese Untersuchungen verwandte Zeit gänzlich verloren zu haben.

1. *Versuch.* 8 Grammen krystallisirtes kohlensaures Kali wurden mit 2 Gr. reinem Schwefel vermengt und in eine Retorte, die mit einem pneumatischen Apparat in Verbindung stand, gebracht; das Gemeng stufenweise erhitzt, lieferte 1) Wasser, 2) ein Gas, das zusammengesetzt war aus kohlensaurem- und Schwefelwasserstoffgas. 3) Schwefelkali, das eine braunrothe Farbe hatte. Dieses in eine Flasche mit Wasser, das seiner Luft durch Sieden beraubt war, gebracht, löste sich völlig auf, welches beweiset, daſs sie keinen überschüssigen Schwefel enthielt. Concentrirte Essigsäure in diese Auflösung gegossen, entwickelte kohlensaures- und Schwefelwasserstoffgas, woraus hervorgeht, daſs in der Schwefelverbindung ein Ueberschuſs an kohlensaurem Kali enthalten war; denn auſserdem würde sich keine Kohlensäure entwickelt haben.

Aus der abgeklärten Flüssigkeit fällte salzsaure Barytauflösung einen sehr reichlichen Niederschlag; aber ich konnte aus dieser Erscheinung nichts folgern, weil ich mich nachher überzeugte, daſs mein kohlensaures Kali ein wenig schwefelsaures enthielt.

2. *Versuch.* Ich wiederholte den vorigen Proceſs mit reinem kohlensauren Kali, und da ich vermuthete, daſs das in dem vorhergehenden Versuch erzeugte Schwefelwasserstoffgas von der Gegenwart des Wassers in dem angewandten Salze herrührte:

so trocknete ich dieses in der Rothglühhitze, und vermengte es schnell mit der Hälfte seines Gewichts, d. i. mit 4 Gr. Schwefel.

Das Gemeng dem Feuer ausgesetzt, lieferte die nämlichen Producte wie das erste, nämlich: kohlensaures- und Schwefelwasserstoffgas. Dieses Resultat überraschte mich um so mehr, da ich mein Gemeng völlig von Feuchtigkeit befreit glaubte.

Das aus der Retorte herausgenommene Schwefelkali wurde sogleich in luftbefreietem Wasser aufgelöst; die Auflösung durch Essigsäure zersetzt, lieferte viel Schwefelwasserstoff und ein wenig Kohlensäure. Sobald als der Schwefel durch das Filter abgesondert worden, setzte ich zur Flüssigkeit salpetersauren Baryt, der eine reichliche Trübung hervorbrachte; da der erzeugte Niederschlag in keiner Säure auflöslich war, so schlofs ich, dafs er schwefelsaurer Baryt sey, und dafs er vom verbrannten Schwefel herrühre; denn das zu diesem Procefs angewandte kohlensaure Kali enthielt nicht eine Spur Schwefelsäure.

Es scheint demnach, dafs im Augenblick, wo das Schwefelkali sich im Wasser auflöst, etwas von demselben zersetzt wird, und Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffsäure sich erzeugen, die sich beide mit dem Kali verbinden. Das merkwürdigste ist, dafs die beiden erwähnten Verbindungen so viel Kali sättigen als der Schwefel, aus dem sie entstanden; denn aufserdem würde Schwefel niedergeschlagen oder Kali frei geworden seyn.

3. *Versuch.* Obgleich das Kali, welches zu diesem zweiten Versuch gedient hatte, wenigstens 20 Minuten lang einer Rothglühhitze ausgesetzt wor-

den: so läfst doch die noch sehr beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff, welche sich während der Verbindung des Schwefels mit dem Kali erzeugte, vermuthen, dafs es noch Feuchtigkeit enthielt; es wurde daher noch einmal der Procefs wiederholt mit 8 Theilen basisch-kohlensaurem Kali, das bis zum Flusse erhitzt, und hierauf schnell in einer warmen Reibschaale mit 6 Th. Schwefel zerrieben worden; das Gemeng mit derselben Vorsicht gemacht, wurde in eine Retorte gebracht und erhitzt, bis sich kein Gas mehr entband. Es bildete sich aber auch hier Schwefelwasserstoff, doch weniger als in den beiden ersten Versuchen; diese Erscheinung kann nur, wenigstens gröfstentheils, der Gegenwart des Wassers im Kali zugeschrieben werden, da diefs auch durch eine, längere Zeit anhaltende, Rothglühhitze nicht vollständig davon befreiet werden kann.

Obgleich diefsmal eine grofse Quantität Schwefel angewandt wurde: so hat sich doch nur sehr wenig (30 Centigr.) davon verflüchtigt, und die Schwefelverbindung löste sich vollständig im Wasser auf; diefs beweiset, dafs das reine Kali eine wenigstens der seinigen gleiche Menge Schwefel auflösen kann.

Der Schwefelwasserstoff, welcher sich aus der Auflösung der Schwefelverbindung entwickelt, wenn sie durch eine Säure zersetzt wird, ist er völlig in der Flüssigkeit gebildet, oder bildet er sich im Augenblick der Zersetzung durch die Säure?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich folgenden Versuch angestellt: eine Schwefelkalíauflösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und in

den einen goſs ich salpetersauren Baryt bis kein Niederschlag mehr sich bildete; den andern zersetzte ich durch Essigsäure, und nach Absonderung des Schwefels, schlug ich die abgeklärte Flüssigkeit mittelst salpetersaurem Baryt nieder: die in beiden Fällen erhaltenen Niederschläge verhielten sich wie 23 : 24, d. h. die durch Essigsäure zersetzte Schwefelverbindung gab 23 und die andere 24; dieser kleine Unterschied rührt aber vielleicht von ungleicher Austrocknung der Niederschläge her*). *Berthollet*, welcher sich in seiner Abhandlung über die Hydrosulfures schon diese Frage aufwarf, kam zu demselben Schluſs, nämlich: daſs sich keine Schwefelsäure im Augenblick, wo man eine Schwefelkali-Auflösung durch eine Säure zersetzt, bildet.

4. Versuch. Ich habe auch einen Versuch mit Aetzkali und Schwefel in den nämlichen Verhältnissen wie oben angestellt, und viel mehr Schwefelwasserstoffgas als mit dem getrockneten kohlensauren Salz erhalten, welches immer mehr und mehr die Meinung bestätigt, daſs jenes Gas aus dem Wasser entsteht, wovon das Kali unmöglich, selbst nicht durch die stärkste Hitze, befreiet wer-

*) Wenn nämlich durch Zersetzung mit Essigsäure sich Schwefelwasserstoff gebildet hätte: so hätte letzterer nur auf Kosten des Wassers entstehen können, und der dadurch frei gewordene Sauerstoff würde sich mit der nöthigen Menge Schwefel zu Schwefelsäure verbunden haben; der Niederschlag durch salpetersauren Baryt würde also eine gröſsere Quantität schwefelsauren Baryt geliefert haben als die Auflösung, welche nicht durch Essigsäure zersetzt worden.

Bschf.

den kann *): die Auflösung der Schwefelverbindung durch salpetersauren Baryt niedergeschlagen, gab 4,20 Gr. schwefelsauren Baryt.

5. *Versuch.* Ein Versuch, welcher mit frisch bereitetem Baryt und Schwefel angestellt wurde, gab dasselbe Resultat, und die daraus entstandene Schwefelverbindung lieferte viel schwefelsauren Baryt, als man sie im Wasser auflöste. Hier mußte das Wasser von der Luft herrühren, welcher der Baryt, als man ihn pülverte, ausgesetzt war; denn es ist schwer zu glauben, daß dieses Alkali wegen der Heftigkeit des Feuers, welchem es ausgesetzt worden war, noch einige Spuren davon zurückhalten konnte **).

6. *Versuch.* In einem Versuch, wo 10 Grammen basisch-kohlensaures Kali und 8 Gr. Schwefel angewandt worden, erhielt man eine Schwefelverbindung, welche im Wasser aufgelöst, mit salzsaurem Baryt, 4,72 Gr. schwefelsauren Baryt liefer-

*) Wie auch *Berthollet*, *Berzelius*, *Gay-Lussac*, *Thenard* u. a. Chemiker behaupteten. *Bschf.*

**) Aus den Versuchen von *Bucholz* ist es uns indeſs bekannt, daſs der krystallisirte ätzende Baryt die Hälfte Krystallwasser aufnimmt (*Bucholz's Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie*, 2tes Heft S. 115—119.), die er im Glühfeuer zwar verliert; wobei er aber noch flüssig bleibt, und durch anhaltendes Glühen nicht mehr entwässert werden kann. Späterhin haben *Bucholz* und *Gehlen* gezeigt, daſs dieser geschmolzene Baryt noch Wasser enthält (*Gehlen's* Journal für die Chem., Phys. u. Mineral. Bd. VI. 265.). Vergl. ferner *Berzelius* in *Gilbert's* n. Ann. B. X. S. 258. *Bschf.*

te. In einem andern erhielt ich nur 4,28 Gr.; ich rechne aber nach dem ersten, weil ich ihn für genauer halte. In 4,72 Gr. schwefelsauren Baryt sind nun 1,61 Gr. Schwefelsäure enthalten, und in dieser nach den neueren Analysen 0,930 Gr. Sauerstoff und 0,680 Schwefel. Wenn dieser Sauerstoff vom Wasser herrührt, wie ich glaube, so haben sich 0,127 Gr. Wasserstoff entbunden, die sich mit 1,923 Gr. Schwefel vereinigen mufsten, unter der Voraussetzung, dafs die Analyse, welche ich vom Schwefelwasserstoffgas gegeben habe, genau ist.

Ich habe durch Essigsäure den Schwefel der von der Schwefelsäure befreieten Schwefelverbindung niedergeschlagen und 4,23 oder ein wenig mehr als die Hälfte der angewandten Menge erhalten. Wir wollen nun sehen, ob die 8 Gr. Schwefel, die in unserm Versuch angewandt wurden, sich wieder vorfinden:

	Grammen
1) Schwefel in der Schwefelsäure . . .	0,680
2) Schwefel mit dem Wasserstoff vereinigt	1,923
3) Schwefel erhalten aus der Schwefelverbindung durch Essigsäure	4,230
4) Schwefel der sich während des Processes sublimirte	0,350
	7,183
Verlust .	0,817
	8,000 *).

*) Wenn man die Berechnung nach *Berzelius's* neuesten Analysen führt: so erhält man zwar andere Resultate, aber dennoch bleibt ein Verlust. Nach *Berzelius* Ana-

Wohin sind nun die fehlenden 0,817 Gr. Schwefel gekommen? Nothwendig müssen entweder die Mischungsverhältnisse der Körper, wornach ich berechnet habe, oder meine Versuche ungenau seyn; indessen ich habe sie mehreremale wiederholt und immer sehr nahe das nämliche Resultat erhalten.

Man wird zugeben, daſs, wenn ich genau die in meinem Versuch angewandte Quantität Schwefel wieder gefunden hätte, nichts geeigneter seyn könnte als dieser Versuch, auf einmal die Genauigkeit der Analyse des Wassers, der Schwefelsäure und des Schwefelwasserstoffs zu bestätigen; zwar habe ich in meinem Calcul den Schwefel des Schwefelwasserstoffs, der sich während des Schmelzens entwickelte, nicht mit aufgenommen, weil ich die Menge desselben nicht bestimmen konnte, aber ich glaube nicht, daſs sie groſs genug ist, um das Deficit zu decken.

Wenn man aus diesen Versuchen schlieſst: 1) daſs die trocknen Schwefelkalien ihre Basen im

lyse des schwefelsauren Baryts (s. d. J. XXIII. 117.) sind nämlich in den obigen 4,72 Gr. schwefelsauren Baryt 1,6216 Gr. Schwefelsäure enthalten, und in dieser, nach desselben Analyse der Schwefelsäure (s. d. J. XXIII. 113.) 0,9707 Gr. Sauerstoff und 0,6509 Gr. Schwefel. Nach dessen Analyse des Wassers (s. *Gilb.* Ann. XXIX. 74.) haben ferner jene 0,9707 Sauerstoff 0,1292 Wasserstoff entbunden, die sich nach dessen Analyse des Schwefelwassterstoffs (s. ebend. VII. 463.) mit 1,94 Gr. Schwefel vereinigten. Addirt man nach diesen Bestimmungen die Schwefelquantitäten: so erhält man 7,1709; mithin einen noch gröſsern Verlust, nämlich 0,8291. *Bschf.*

oxydirten Zustande enthalten, und darin von dem gröfsten Theile der andern metallischen Schwefelverbindungen verschieden sind, 2) dafs die Hälfte des Schwefels, der in ihre Verbindung eingeht, sich im Augenblick, wo sie in Berührung mit Wasser kommen, in Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffsäure verwandelt, die in Verbindung mit dem Alkali treten, ohne dafs sich Schwefel absondert; 3) dafs die Auflösungen der Schwefelalkalien betrachtet werden müssen als Verbindungen aus geschwefelten Schwefelwasserstoff und Oxyden (hydrosulfures sulfurés et oxidés): so könnte man dann fragen, wodurch erfolgt die Zersetzung des Wassers, wenn man die Schwefelalkalien darin auflöst; *Berhollet* ist der Meinung, dafs diefs von der Verwandtschaft des Kali zur Schwefelsäure herrühre.

Dem ersten Anschein nach sollte man, wenn die Schwefelalkalien aus ihren metallischen Radicalen und Schwefel bestünden, keine Schwefelsäure in ihrer Auflösung finden: die Metalle würden dann das Wasser zersetzen, und ihre Auflösung könnte nur Schwefelwasserstoffkali darbieten; allein man könnte einwenden, dafs die Schwefelalkalien aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und während des Schmelzens gebildetem schwefelsauren Kali bestünden, weil sich während des Processes keine schweflige Säure entwickelt, und im Augenblick der Auflösung sich geschwefeltes Schwefelwasserstoffkali bildet.

In dem oben beschriebenen Versuch, Schwefelbaryt zu bereiten, wurden 8 Grammes dieser Erde und 6 Gr. Schwefel angewandt; allein da sich 1,78 Schwefel während der Verbindung sublimirten: so

haben sich bloſs 4,22 mit dem Baryt vereinigt. Diese Schwefelverbindung im Wasser aufgelöst, lieſs einen graulichweiſsen Stoff zurück, der 2,8 Gr. wog und schwefelsaurer Baryt war.

Es scheint, daſs die Menge Schwefelsäure, die bei diesen Verbindungen erzeugt wird, sich beinahe nach der Schwefelmenge richtet, die in die Schwefelverbindungen eingeht; denn 100 Th. Schwefelkali, das (wie man unten sehen wird) 52,7 Schwefel enthält, lieferte 4,72 schwefelsauren Baryt, und 100 Schwefelbaryt, der nur 34,5 Schwefel enthält; ohngefähr 2,8 schwefelsauren Baryt, welche vier Zahlen ziemlich genau proportionirt sind *).

Wenn man setzt, 10,5 Sauerstoff in 100 Th. Baryt, und 16,67 in 100 Th. Kali: so ergiebt sich, daſs sich die Quantitäten Schwefel nach den in den Basen enthaltenen Sauerstoffmengen richten; denn wenn 10,5 geben 34,5, so werden 16,67 geben 54, und wir haben 52,7 Schwefel in 100 Schwefelkali gefunden.

Es sind demnach diese Metalloxyde dem nämlichen Gesetz unterworfen wie die andern Metalle, die sich mit desto mehr Schwefel vereinigen, je mehr sie Sauerstoff aufnehmen; und dieſs scheint um so begreiflicher, da die Oxyde desselben Metalls, desto mehr Säure zur Sättigung erfordern, je mehr sie Sauerstoff enthalten, und da die Menge Schwefel, welche irgend ein Metall sättigt, durch Verbrennung eine zur Sättigung des Metalloxyds,

*) Es verhält sich nämlich 52,7 : 4,72 = 34,5 : 3,09, welch letztere Zahl wenig von 2,8 abweicht. *Bschf.*

mit welchem sie verbunden war, hinlängliche Quantität Säure liefert.

Aber die Schwefelalkalien unterscheiden sich von den gewöhnlichen Schwefelverbindungen darin, dafs sie viel mehr Schwefel enthalten, als sie bedürfen, um die zur Sättigung ihrer oxydirten Basen nöthige Quantität Schwefelsäure zu erzeugen; denn es setzt sich eine grofse Menge Schwefel während der Zersetzung der Schwefelalkalien in der Luft ab, welches bei den gewöhnlichen Schwefelmetallen nicht Statt findet.

Zersetzung des Schwefelkali durch die Luft.

Schwefelkali bereitet aus 10 Gr. basisch-kohlensaurem Kali und 8 Gr. Schwefel, im Wasser aufgelöst, und die Auflösung der Luft, die nöthige Zeit über, ausgesetzt, um die völlige Zersetzung zu bewirken, lieferte 3,710 Gr. Schwefel und 12,9 geschwefeltes schwefligsaures Kali (sulfite sulfuré de potasse). 3 Gr. von diesem letztern, dem Feuer in einer Retorte ausgesetzt, lieferten 1) ein Gas von aufserordentlichem Gestank, das einige Aehnlichkeit hatte mit der Ausdünstung (effluve), die sich im Sommer von den niedrigen Strafsen in Paris verbreitet, wenn man das Pflaster aufreifst, das indessen das mit essigsaurer Bleiauflösung getränkte Papier schwärzte; 2) eine kleine Menge Schwefel, die ohngefähr 0,04 Gr. wog; 3) eine bräunlichgelbe in der Retorte geschmolzene Materie, die 2,8 Gr. wog. Diese Materie, im warmen Wasser aufgelöst, ertheilte ihm eine gelbliche Farbe und den gewöhnlichen Schwefelkali-Geruch. Die Auflösung war sehr merklich alkalisch, und wurde durch di

Säuren wie eine schwache Schwefelkaliauflösung niedergeschlagen. Das schwefligsaure Salz war indefs selbst etwas alkalisch. Aus diesem Versuch geht hervor, 1) dafs das geschwefelte schwefligsaure Kali in der Rothglühhitze zersetzt wird, wie der sublimirte Schwefel beweiset, 2) dafs sich ein Schwefelkali bildet, ganz demjenigen ähnlich, welches direct aus Kali und Schwefel erzeugt wird; 3) dafs sich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas von einem sehr stinkenden Geruch, verschieden von dem des gewöhnlichen, entwickelt. Wie sind nun die verschiedenen Wirkungen zu erklären? Die Absonderung einer kleinen Menge Schwefel ist leicht zu begreifen, weil dasselbe Statt findet bei einem gewöhnlichen der Wirkung der Wärme ausgesetztem schwefligsauren Salze; aber man kann nicht so leicht die Bildung eines Schwefelkali einsehen: wenn dieses nur ein gewöhnliches mit Schwefel verbundenes schwefligsaures Salz ist: so scheint es natürlich anzunehmen, dafs, sobald das schwefligsaure Salz durch die Wärme zersetzt und in ein schwefelsaures verwandelt wird, der Schwefel sich verflüchtigen mufs, während dagegen wirklich der gröfste Theil mit dem Alkali vereinigt zurückbleibt. Diese Resultate scheinen anzuzeigen, dafs in dem Augenblick, wo der Schwefel mit einem schwefligsauren Salz sich vereint, irgend eine Quantität schweflige Säure entbunden wird, und dafs sich der Schwefel mit einem Antheil Base auf eine besondere Weise vereinigt; dafs hierauf die geschwefelten schwefligsauren Salze blofs Verbindungen aus schwefligsauren Salzen und Schwefelalkalien von denselben Basen seyn werden. Man wird dann leicht begreifen, wie diese Verbindungen durch die

Wärme zersetzt werden, weil nämlich in diesem Fall, die schwefligsauren Salze in schwefelsaure verwandelt werden, und diese letztern keine Verbindung mit den Schwefelalkalien einzugehen scheinen. Was den Schwefelwasserstoff betrifft, der sich in unserm Proceſs entwickelt, so kann er von einigen Spuren in dem Salze zurückgebliebener Feuchtigkeit herrühren, obgleich ich keine Spur davon in dem Hals der Retorte bemerkt habe; oder von einer kleinen Menge Wasserstoff, der in Verbindung mit dem Schwefel und dem Kali zurückgeblieben ist; indessen die Versuche, welche wir weiter unten beschreiben werden, sprechen nicht für diese Annahme.

Versuche mit dem Schwefelwasserstoffkali.

Wenn man in eine Auflösung von 8 Gr. reinem (?) Kali einen Strom Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung streichen läſst: so setzt sich während dieses Processes ein wenig Schwefelmangan von grüner Farbe ab.

Die Hälfte der Auflösung des Schwefelwasserstoffkali, bis zur Trockne abgeraucht, lieferte einen schwach gelblichen Stoff, der ohngefähr 3,2 Gr. wog. Dieser Stoff schmeckt ganz so wie Schwefelwasserstoff. Es brannte kein Schwefel während des Abdunstens ab, wenigstens enthielt die Materie keine Schwefelsäure; aber ein wenig Wasserstoff war entwichen; denn dieses Salz im Wasser aufgelöst, wurde ein wenig getrübt durch Salzsäure, und die orangegelbe Farbe, welche die Flüssigkeit während des Abrauchens annahm, schien dasselbe gleichfalls anzuzeigen. In die Flüssigkeit ging ein klein we-

nig Kohlensäure ein, die man durch Baryt fand. 3 Gr. von diesem getrockneten Schwefelwasserstoff-Salz, mit 2 Gr. Schwefel vermengt, wurden in einer Retorte, die mit einer Röhre zum Ausgang des Gases versehen war, geschmolzen; sobald als das Gas anfing zu schmelzen, entwickelte sich viel Schwefelwasserstoffgas; mit dem Erhitzen wurde fortgefahren bis der Ueberschufs an Schwefel fortgetrieben war, wodurch man ein braunrothes wohlgeschmolzenes und durchsichtiges Schwefelkali erhielt, das 4,250 Gr. wog.

Dieser Versuch beweiset, dafs der Schwefel, mit Hülfe der Wärme, Schwefelwasserstoff aus dem Kali entbinden kann; sollte die Wärme allein diese Wirkung hervorbringen? diefs ist nicht wahrscheinlich.

Bei diesem Versuch wurden, wie wir gesehen haben, 3 Gr. trocknes Schwefelwasserstoffkali und 2 Gr. Schwefel angewandt; allein 0,15 Gr. des letztern haben sich dabei verflüchtigt; es sind also nur 1,85 Gr. in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoffkali getreten. Da man nun 4,85 des Gemengs verbrauchte, und nur 4,25 Schwefelkali erhielt: so haben sich 0,6 Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Nach dieser Rechnung enthielt das Schwefelkali nur ungefähr 44 Proc. Schwefel, während wir in einem andern oben angeführten Versuch 52,7 gefunden haben. Aber es ist möglich, dafs das Schwefelkali ein wenig Schwefelwasserstoffgas zurückgehalten oder Feuchtigkeit angezogen hat, was wahrscheinlicher ist: das basische Schwefelwasserstoffkali wird ohngefähr 0,17 Schwefelwasserstoff enthalten. Das Schwefelkali im Wasser aufgelöst

und mit salpetersaurem Baryt vermischt, gab einen Niederschlag von 0,13 Gr. ein Resultat, welches diefsmal beweiset, dafs die Schwefelsäure nicht im Verhältnifs mit dem angewandten Schwefel steht; denn sonst hätten wir 1,14 Gr. schwefelsauren Baryt erhalten müssen, weil 7,65 Gr. Schwefel mit Kali verbunden, in einem andern Versuche 4,72 Gr. schwefelsauren Baryt gegeben haben.

Versuche über die Zersetzung des schwefelsauren Kali durch die Luft.

Eine Schwefelkali-Auflösung, von der man die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt abgeschieden hatte, und die letzteren im Ueberschufs enthielt, wurde der Luft in der Absicht ausgesetzt, die Zersetzung zu bewirken und den daraus hervorgehenden Erfolg zu untersuchen. Alsbald erzeugte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbgefärbtes Schwefelhäutchen, das durch Schütteln in die ganze Flüssigkeit sich zerstreute, und bald hierauf bildete sich ein neues und so fort. Sobald als der Schwefel sich absonderte, verminderte sich die Intensität der Farbe des Schwefelkali und es kam so weit, dafs sie farblos wie Wasser wurde und keinen Geruch mehr hatte. Hierauf filtrirte ich, zur Absonderung des Schwefels, der von weifser Farbe war, und der nach dem Verbrennen einen gelblichen Rückstand von schwefelsaurem Baryt zurückliefs.

Die zur Syrupsconsistenz abgedunstete Flüssigkeit lieferte Krystalle, unter denen sich salpetersaures Kali befand; sie hatte einen scharfen und alkalischen Geschmack, und stellte die Farbe des

durch Säuren gerötheten Lackmus wieder her. Als man concentrirte Schwefelsäure zusetzte, entbanden sich salpetrigsaure und schwefligsaure Dämpfe, und zugleich setzte sich Schwefel ab; mit Wasser verdünnt, fällte sie salpetersauren Baryt nicht, obgleich sie schweflige Säure enthielt.

Man glaubte sonst, dass die Schwefelalkalien, wenn sie sich zersetzen, sogleich in schwefligsaure Salze und hierauf in schwefelsaure verwandelt werden; allein *Gay-Lussac* zeigte, dass sich aus ihnen schwefligsaure Schwefelalkalien bilden: das Resultat, welches ich erhalten habe, stimmt ganz mit dem *Gay-Lussac's* überein.

1. Versuch mit schwefligsaurem Kali.

5 Gr. schwefligsaures Kali mit 3 Gr. Schwefel, der Wirkung des Feuers ausgesetzt, lieferten einige Spuren schwefliger Säure.

Der Schwefel sublimirte auf gewöhnliche Weise, und betrug 2,7 Gr.; die in der Retorte zurückgebliebene Materie war roth, ihre wässrige Auflösung wurde durch essigsaures Blei roth niedergeschlagen, und dieser Niederschlag wurde schwarz durch hinzugefügtes Aetzkali, welches das gebildete schwefelsaure Blei auflöste; eben diese Auflösung wurde durch Hydrochlorinsäure (gemeine Salzsäure) unter Entwicklung Schwefelwasserstoffgases weiss niedergeschlagen.

Das schwefligsaure Kali allein destillirt, lieferte auch ein wenig schweflige Säure, sublimirten Schwefel, und der Rückstand hatte die nämliche Farbe wie der des vorhergehenden Processes; die

wässrige Auflösung schlug das Blei mit derselben Farbe, und die Hydrochlorinsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas weiſs nieder; man konnte aber die Menge des schwefligsauren Gases nicht bestimmen, weil die Retorte durchlöchert wurde, ehe alles schwefligsauro Salz zersetzt war.

2. Versuch mit dem schwefligsauren Kali.

4 Gr. wohl getrocknetes schwefligsaures Kali und 5,5 Gr. Schwefel wurden zusammen der Wirkung der Hitze ausgesetzt, um zu sehen, ob sich noch schweflige Säure entbinden, und Schwefelkali sich bilden würde.

Es wurde folgendes beobachtet:

1) Es entwickelte sich kein schwefligsaures Gas; indessen als das Lutum des Apparats weggenommen wurde, bemerkte man doch ein wenig.

2) Der Schwefel sublimirte fast völlig auf seine ihm eigenthümliche Weise in dem Hals der Retorte.

3) In der Retorte blieb ein gelblicher Stoff zum Theil geschmolzen zurück, der sich leicht in kochendem Wasser auflöste, einige grauliche Flocken ausgenommen; die Auflösung hatte eine gelbe Farbe, verbreitete einen Schwefelkaligeruch und war alkalisch.

4) Salzsaurer Baryt in diese Auflösung gebracht, erzeugte sogleich einen reichlichen Niederschlag, der sich, abgesondert und ausgewaschen, in Salzsäure nicht auflöste.

5) Aus der übrigen Flüssigkeit wurde durch Salzsäure ein weiſser Schwefel niedergeschlagen.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daſs der Schwefel auf das schwefligsaure Kali nicht wirkt, weil er sich fast ganz und unverändert sublimirt. Die kleine Menge schweflige Säure, die sich entwickelt, kommt allem Anschein nach, von etwas Schwefel her, der in der Luft der Gefäſse verbrannte.

Versuch um die Wirkung des Schwefels auf einige schwefelsaure Salze kennen zu lernen.

Zwei Theile schwefelsaures Kupfer und ein Theil Schwefel, vollkommen getrocknet, wurden gemeinschaftlich in einer lutirten gläsernen Retorte erhitzt. So wie die Wärme fühlbar wurde, fing die Entwicklung der schwefligen Säure an und dauerte fort bis zu Ende des Processes; ein klein wenig Schwefel sublimirte sich. Der Rückstand, mit siedendem Wasser behandelt, wurde nicht aufgelöst; die unauflösliche Materie, deren Farbe bläulichschwarz war, hatte alle Eigenschaften des Schwefelkupfers. Das schwefelsaure Zink, auf gleiche Weiſe behandelt, gab ein ähnliches Resultat; aber das schwefelsaure Kali erlitt keine Veränderung. Der Schwefel hat demnach die Eigenschaft, in der Rothglühhitze Sauerstoff nicht allein aus der Schwefelsäure, sondern auch aus dem Kupfer und Zink, aber nicht aus dem mit Schwefelsäure verbundenen Kali zu entwickeln.

Man ersieht aus diesen Resultaten, daſs der Schwefel sich gegen die schwefelsauren Metallsalze ganz anders als gegen die schwefelsauren Alkalien verhält.

Schwefelkalium.

Um diesen Versuch zu machen, wandte man 0,1 Gr. Kalium und 0,2 Schwefel an; man liefs sie zusammen schmelzen in einem mit Stickgas gefüllten Gefäfs, dessen Oeffnung mit Quecksilber gesperrt war.

In dem Augenblick, wo die Verbindung zwischen diesen beiden Körpern vor sich ging, erzeugte sich ein sehr lebhaftes und ausgebreitetes Licht. Man fand in dem kleinen Platingefäfs, das einen Theil des Apparats ausmachte, einen braunrothen durchsichtigen Körper, der in siedendes Wasser geworfen, sich auf der Stelle auflöste. Diese Schwefelverbindung hatte, ihrem Anschein und ihrer Farbe nach, viel Aehnlichkeit mit derjenigen, die wir aus Schwefelwasserstoffkali und Schwefel erhalten haben; ihre Auflösung hatte eine grünlichgelbe Farbe, einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, und fällte etwas den salpetersauren Baryt, welches beweiset, dafs sie Schwefelsäure enthielt. In diesem Falle konnte nur Schwefelkalium sich bilden; indefs diese Schwefelverbindung glich in ihrer Farbe, Durchsichtigkeit und ihrem Verhalten gegen Wasser, sehr dem Schwefelkali, besonders dem, was wir aus Schwefelwasserstoffkali und Schwefel erhalten haben: es wurde sogar durch die Säuren niedergeschlagen. Dieses Resultat scheint nicht, wie man sieht, mit der Theorie übereinzustimmen, die wir oben dargelegt haben; man wird aber die Ursache davon weiter unten einsehen.

Wenn man indefs Schwefelmetalle, das Schwefeleisen im Minimum zum Beispiel, in mit Wasser verdünnter Salzsäure auflöst; so entsteht kein

Schwefelsäure, und das in diesem Fall sich entwickelnde Hydrogen reicht hin, allen Schwefel aufzulösen.

Da das zu diesem Versuch angewandte Kalium ein wenig Kali enthielt: so wurde er mit kurz vorher bereitetem, vor dem Zutritt der Luft sorgfältig geschützten, Kalium wiederholt. Die diessmal erhaltene Schwefelverbindung war von dunklerer Farbe als die vorhergehende, und ihre Auflösung in kochendem Wasser gab keinen Niederschlag mit salzsaurem Baryt. Diese Auflösung war alkalisch, obgleich der Schwefel im grofsen Ueberschufs angewandt worden; Säuren schlugen daraus Schwefel in geringer Menge nieder. Da sich keine Schwefelsäure erzeugte, als man das Schwefelkalium im Wasser auflöste: so mufste die Sauerstoffmenge, welche dieses dem Kalium lieferte, eine hinreichende Menge Wasserstoff hergeben, um den Schwefel in den zur Vereinigung mit Kali schicklichen Zustand zu versetzen: es hat sich wirklich nicht aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas verwandelt; sondern man erhielt immer eine geschwefelte Schwefelwasserstoffverbindung, und nicht eine blofse Schwefelwasserstoffverbindung. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs in den mit Alkalien bereiteten Schwefelverbindungen, jene mit dem Schwefel im metallischen Zustande vereinigt sind, und dafs die schwefelsauren Salze, die man in ihren Auflösungen findet, schon zuvor gebildet waren. Das schwefelsaure Kali, welches *Berthollet* in den Schwefelalkalien fand, indem er sie im Alkohol auflöste, scheint diese Meinung zu bestätigen.

Versuch um die Elemente des Schwefelkali zu bestimmen.

10 Gr. getrocknetes basisch-kohlensaures Kali und 8 Gr. reiner Schwefel wurden zusammen in einer Retorte geschmolzen; es entwickelte sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas, oder wenigstens ein Gas, welches dessen Geruch hatte, und welches das essigsaure Blei schwarz niederschlug.

Es sublimirten sich in dem Hals der Retorte 0,54 Gr. Schwefel; mithin hatten sich blofs 7,46 Gr. Schwefel mit dem Kali vereinigt. Die erhaltene Schwefelverbindung wog 14,43 Gr., zieht man diese 14,43 Gr. von 18 Gr. der ganzen Masse ab: so ergiebt sich ein Verlust von 3.57 Gr., welches 30,57 *) Proc. Kohlensäure, die in dem basisch-kohlensauren Kali enthalten waren, ausmacht. Indessen die direct angestellten Analysen des basisch-kohlensauren Kali haben 32 und bisweilen 33 Kohlensäure gegeben **).

Die erzeugte Schwefelverbindung, in siedendem Wasser aufgelöst, lieferte durch salpetersauren Baryt, 4,81 schwefelsauren Baryt.

*) Soll heifsen 35,70 Gr.; denn da 10 Th. basisch-kohlensaures Kali 3,57 Th. Kohlensäure enthielten: so werden 100 Th. enthalten 35,70; also mehr als der Verf. durch die directe Analyse fand; da aber aufser der Kohlensäure sich auch Schwefelwasserstoffgas entwickelte: so kommt wahrscheinlich der Ueberschufs auf das letztere. *Bischof.*

**) *Ure*, *Thomson's* Ann. of Philos. Vol. X. P. 271., fand 31,40 Proc., welches also nahe damit übereinstimmt. *Bischof.*

Nach diesem Versuch können 100 Th. reines Kali 111,5 Schwefel sättigen; folglich enthalten 100 Th. Schwefelkali

Schwefel	52,7
Kali	47,3
	100,0.

Versuch um das Mischungsverhältniſs des krystallisirten kohlensauren Kali zu bestimmen.

1) 100 Th. dieses Salzes verloren in der Rothglühhitze 31 Procent.

2) Da 100 Th. basisch-kohlensaures Kali 33 Kohlensäure enthalten: so werden 69 enthalten 22,72; zieht man daher 22,72 von 69 ab, so bleiben 46,28 für das Kali.

3) Ferner, 100 Th. krystallisirtes kohlensaures Kali verloren 47 Kohlensäure durch Auflösung in einer Säure; sie werden demnach 6,72 Wasser enthalten; denn 46,28 Kali + 47 Kohlensäure + 6,72 Wasser geben 100.

4) Wenn meine Schätzung der Kohlensäure genau ist: so werden sich während des Glühens des kohlensauren Kali 24 Kohlensäure entwickeln, oder ohngefähr halb so viel als es enthält.

Mischungsverhältnis des kohlensauren Kali.	1) Kali	46
	2) Kohlensäure .	47
	3) Wasser	7
		100.

Mischungsverhältniſs des basisch-kohlensauren Kali	1) Kali	67
	2) Kohlensäure .	33
		100.

Diesemnach sättigen 100 Th. Kali 102 Kohlensäure, und geben 202 kohlensaures Kali.

Versuch zur Bestimmung der Wirkung des Schwefelkali auf metallisches Silber.

6 Gr. Silberfeilspähne und 1 Gr. vollkommen trocknes Schwefelkali wurden in eine kleine, gläserne, lutirte Retorte gebracht, und längere Zeit rothgeglüht, aber ohne die Hitze bis zum Schmelzen des Glases zu erhöhen.

Nachher behandelte man die Masse mit siedendem Wasser, und setzte das Abwaschewasser bei Seite; der unauflösliche Antheil war Silber, davon ein Theil geschwefelt war: das Gewicht des Silbers hatte sich um 0,35 Gr. vermehrt; es hatte demnach $\frac{2}{3}$ von dem in dem Schwefelkali enthaltenen Schwefel aufgenommen, weil in 100 Th. von jenem nur 52 Th. Schwefel enthalten sind. Aber nach andern Versuchen sollten in der hier angewandten Schwefelverbindung 0,048 Gr. Schwefel mit Sauerstoff verbunden, enthalten seyn, Schwefelsäure bildend; woraus folgt, daſs nicht mehr als 0,122 Gr.*) Schwefel mit Kali vereinigt zurückbleiben: nämlich, etwas weniger als der vierte Theil der angewandten Menge.

*) In 1 Gr. Schwefelkali sind enthalten 0,52 Gr. Schwefel; da nun 0,048 Gr. Schwefel mit Sauerstoff verbunden sind, so bleiben 0,52 — 0,048 = 0,472 und nicht 0,122 übrig; es muſs daher in dem Original irgend ein Druckfehler sich befinden, worauf übrigens hier nichts weiter ankommt. *Bchf.*

Die bei Seite gesetzte Flüssigkeit mit Sorgfalt untersucht, zeigte folgende Eigenschaften:

1) Sie hatte gar keine Farbe, roch aber nach Schwefelwasserstoffgas.

2) Sie war schwach alkalisch.

3) Sie wurde nicht merklich durch Salzsäure getrübt; bloſs einige Zeit nachher opalisirte die Flüssigkeit ein wenig.

4) Essigsaures Blei fällte sie sehr dunkelschwarz, ebenso wie eine vollkommene Schwefelwasserstoffverbindung.

5) Diese Flüssigkeit enthielt keine Spur Silber.

Es geht aus allem diesen hervor, daſs sich das Silber $\frac{3}{4}$ oder nahe so viel von dem in der Schwefelverbindung enthaltenen Schwefel bemächtigte, und daſs es dem Kalium nur die, zur Erzeugung eines Schwefelwasserstoffkali nöthige, Menge gelassen hat, indem es sich auflöste. Die durch das Silber mittelst der Wärme hier hervorgebrachte Wirkung würde ohne Zweifel auch bei einigen andern Metallen, und namentlich beim Kupfer, Statt gefunden haben. Man weiſs auch, daſs das Quecksilber, selbst das auf nassem Wege bereitete, den geschwefelten Schwefelwasserstoffverbindungen einen Theil ihres Schwefels entzieht, und sie in den Zustand der einfachen Schwefelwasserstoffverbindungen zurückführt; aber es bleibt ein Theil Quecksilber mit dem Schwefelwasserstoffkali aufgelöst; da dieſs beim Silber nicht der Fall ist: so ist es in dieser Beziehung dem Quecksilber vorzuziehen.

Wenn wir genau untersuchen, was in diesem Proceſs vorgeht: so finden wir: 1) daſs 1000 Th.

Schwefelkali, die aus 520 Th. Schwefel und 480 Kali bestehen, nach einem oben angeführten Versuch, 105 Schwefelsäure liefern mußten *), 2) daß diese 105 Säure 118 Kali sättigten; 3) daß dieselbe Menge Schwefelsäure 59,5 Sauerstoff enthielt; 4) daß diese Quantität Sauerstoff sich genau in den 362 Th. übrig bleibenden Kali's befinden; 5) daß die 105 Säure 49 Schwefel enthalten; 6) daß das Silber 350 Schwefel dem Schwefelkali entzogen; daß folglich nur 127 mit 302 Kalium vereinigt blieben; woraus folgt, daß 100 Th. Schwefelkalium aus 30 Schwefel und 70 Kalium bestehen werden; und man sieht, daß diese Schwefelmenge im Verbrennen, eine hinreichende Menge Säure liefern kann, um das von der Verbrennung des obigen Kaliums herrührende Kali zu sättigen; denn in dem entstehenden Salz wird sich die Säure zum Kali verhalten wie 47 : 53, welches genau das von den Chemikern in dem schwefelsauren Kali gefundene Mischungsverhältniß ist: überdieß bestätigt das Schwefelkalium noch die Beobachtung der Chemiker über die andern Schwefelmetalle.

Versuch über die Wirkung einiger anderer Metalle auf das Schwefelkali.

Versuch 1. 1 Theil trocknes Schwefelkali und 6 Th. metallisches Kupfer, bis zum Rothglühen in

*) Da *Vauquelin* hier nicht den Versuch nennt, worauf er diese Schlüsse baut: so ist es schwer, ihm zu folgen; überhaupt aber scheinen hier einige Rechnungs- oder Druckfehler sich eingeschlichen zu haben; denn er berechnet, daß 105 Th. Schwefelsäure 59,5 Sauerstoff und

einer Retorte erhitzt, lieferten eine schwarze halb geschmolzene Masse, welche mit Wasser ausgelaugt eine farblose Flüssigkeit gab, die essigsaures Blei weiſs niederschlug, und in welcher man nicht eine Spur Schwefel bemerken konnte: der salpetersaure Baryt brachte darin einen weiſsen in einem Säureüberschuſs unauflöslichen Niederschlag hervor.

Es scheint aus diesem Versuch hervorzugehen, daſs das Kupfer sich ganz des, in dem Schwefelkali enthaltenen, Schwefels bemächtigte, und daſs es das Kali oder das Kalium in Freiheit setzte. Indessen es möchte scheinen, daſs, wenn dieses letztere im metallischen Zustande gewesen wäre, es sich entzündet haben würde, als man die Masse auslaugte, wenigstens daſs dieses Metall, sehr fein zertheilt durch eine groſse Menge Schwefelkupfer, in dem Innern des Wassers ohne ein besonderes Zeichen verbrannt wäre.

Wirkung der Metalle auf das geschwefelte Schwefelwasserstoffkali.

1) Kupferfeile in einer Auflösung von geschwefeltem Schwefelwasserstoff-Kali geschüttelt, wurde auf der Stelle schwarz, die Flüssigkeit nahm eine grünliche Farbe an, die sich nach einer Viertelstunde durch Schütteln des Gemenges zertheilte, und nach 20 Minuten so klar wie Wasser wurde; sie behielt ihren schwefligen Geruch und Geschmack, und schlug das essigsaure Blei schwarz nieder. Es

49 Schwefel enthalten; 59,5 + 49 ist aber = 108,5 und nicht 105. *Bischof.*

scheint, daſs bei dieser Operation das Kupfer sich des Schwefels bemächtigte, der durch das geschwefelte Schwefelwasserstoff-Kali aufgelöst war, und daſs es in den Zustand einer einfachen Schwefelwasserstoffverbindung überging.

Eisenfeile in eine Auflösung von geschwefeltem Schwefelwasserstoff-Kali gebracht, schwärzte sich erst nach einer Stunde; die Flüssigkeit entfärbte sich nicht; sie wurde im Gegentheil nach 24 Stunden schön dunkel grün.

Wismuth schwärzte sich ein wenig, und die Farbe des geschwefelten Schwefelwasserstoff-Kali bekam etwas weniger Intensität; aber sie entfärbte sich nicht ganz, obgleich dieses Metall längere Zeit mit ihm in Berührung war.

Spieſsglanz wurde etwas blau, und die Flüssigkeit nahm eine citronengelbe Farbe an; nur erst nach 8 Tagen wurde sie gänzlich entfärbt; doch fällte sie das essigsäure Blei in röthlichen Flocken; die Säuren entwickelten daraus Schwefelwasserstoff, und es bildete sich ein flockiger orangefarbener Niederschlag von Goldschwefel.

Blei schwärzte sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche; aber die Schwierigkeit dieses Metall zu zertheilen, verursachte, daſs die Zersetzung nur sehr langsam von Statten ging.

Es scheint nach diesen Versuchen, daſs das Silber und Kupfer die einzigen Metalle sind, welche die geschwefelten Schwefelwasserstoff-Kalien in kurzer Zeit in einfache Schwefelwasserstoffverbindungen verwandeln können, um so viel mehr, als sie gar nicht auflöslich sind in dieser Art Salze,

und dass sie jedem andern vorgezogen werden müssen, besonders das Kupfer.

Wirkung des Feuers auf das Schwefelwasserstoff-Kali.

5 Gr. Schwefelwasserstoff-Kali, so sehr getrocknet als möglich, ohne dass es eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erlitt, der Rothglühhitze in einer lutirten gläsernen Retorte ausgesetzt, zeigten folgende Erscheinungen:

1) Es entwickelten sich einige Luftblasen von einem geringen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas begleitet.

2) Bald darauf erschienen in dem Hals der Retorte eine grosse Anzahl Wassertröpfchen.

3) Das Schwefelwasserstoffkali schmolz zu einer Masse von braunrother Farbe.

4) Hierauf im Wasser aufgelöst, lieferte es eine gelblichrothe Flüssigkeit, welche einen reichlichen Niederschlag durch Säuren gab, während dasselbe Salz vorher nur sehr wenig durch dieselben getrübt wurde.

5) Die Auflösung fällte den salzsauren Baryt sehr beträchtlich; aber der Niederschlag enthielt eine grosse Menge kohlensaures Salz, welches, durch eine Säure abgesondert, nur 0,5 zurückliess, die mir schwefelsaurer Baryt zu seyn schienen: die Kohlensäure rührte von der atmosphärischen Luft her, an welcher die Schwefelwasserstoffverbindung abgeraucht worden war.

Es fragt sich nun, war das Wasser, das sich während des Versuchs zeigte, in der Schwefelwasserstoffverbindung schon enthalten, oder hat es sich erst durch Wirkung der Hitze erzeugt? Die Quantität desselben schien mir zu beträchtlich, als dafs es der anhaltenden Hitze hätte widerstehen und zurückbleiben können; ich bin daher mehr geneigt zu glauben, dafs dieses Wasser war erzeugt worden, und dafs sich in derselben Zeit ein Schwefelkalium bildete.

Der Schwefel, welchen die Säuren aus der Auflösung dieser getrockneten und geschmolzenen Schwefelwasserstoff-Verbindung reichlich fällten, zeigt nothwendig an, dafs er eine Veränderung in seiner Beschaffenheit erlitten hat, weil die nämlichen Agentien ihn vor dem Procefs fast gar nicht niederschlugen. Diefs hängt ohne Zweifel von der Zersetzung eines Theils des Schwefelwasserstoffs ab, die während des Abrauchens und Trocknens der Schwefelwasserstoffverbindung bewirkt worden ist.

Versuch über die Zersetzung des schwefelsauren Kali durch die Kohle.

6 Gr. trocknes schwefelsaures Kali und $1\frac{1}{2}$ Gr. gleich trockne Kohle wurden $\frac{3}{4}$ Stunden lang der Rothglühhitze in einem so genau wie möglich verschlossenen Platintiegel ausgesetzt.

Das in dem erkalteten Tiegel gefundene Gemeng war eine schwarze Masse, und die innere Fläche des Tiegels, die sie berührte, war auch schwarz. Das Wasser, womit der Tiegel ausgespült worden, hatte eine mehr intensive braunro-

che Farbe als das, in welcher die Materie selbst aufgelöst worden.

Die erwähnte in eine Porcellanschaale gebrachte Substanz wurde mit Wasser übergossen, das eine Zeitlang gekocht worden und noch warm war. Man bemerkte, daſs die erste Portion Wasser die Materie entzündete, und es ist wahrscheinlich, daſs dieselbe völlig zum Brennen gekommen wäre, wenn man das Wasser nicht so schnell darauf gegossen hätte. Die Auflösung ging leicht vor sich und es blieb bloſs ein wenig Kohle zurück. Die filtrirte Flüssigkeit hatte eine bräunlichgelbe Farbe; sie war sehr alkalisch; Essigsäure in diese Flüssigkeit gegossen, bis sie ein wenig vorschlug, brachte eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und einen braunen Niederschlag hervor, der 0,30 Gr. wog, und aus 0,25 Schwefel und 0,05 Platin, von dem Tiegel herrührend, zusammengesetzt war. Die filtrirte Flüssigkeit war klar und ohne Farbe; salzsaurer Baryt zu dieser Auflösung gesetzt, nachdem sie zur Verdunstung des Schwefelwasserstoffs vorher gekocht worden, erzeugte einen nur sehr geringen Niederschlag, welches beweist, daſs weder Schwefelsäure noch schweflige Säure gebildet worden. Nach diesem Resultat scheint es nicht zweifelhaft, daſs sich unter diesen Umständen ein Schwefelkalium erzeugte, und daſs der Sauerstoff der Schwefelsäure, so wie der des Kali, von der Kohle absorbirt worden; weſshalb ohne Zweifel diese Schwefelverbindung durch Berührung mit Wasser sich entzündete. Man könnte auch vermuthen, daſs in dem Pyrophor, der nur aus Alaun entstehen kann, der schwefelsaures Kali enthält,

die Entzündung vom Schwefelkalium herrührt *). Die Auflösung dieser Schwefelverbindung war ein wahres Schwefelwasserstoffkali; denn die Essigsäure schlug nur 0,25 Gr. Schwefel nieder, wovon, wie es scheint, ein Theil mit Platin vereinigt war. Dieses Resultat ist eine nothwendige Folge aus einem oben angeführten Procefs, bei welchem wir fanden, dafs die Menge Schwefel in dem Schwefelwasserstoff-Kali durch Verbrennung so viel Säure hervorbringen konnte, als nöthig war, seine Base zu sättigen und sie in schwefelsaures Kali zu verwandeln: so mufste die Absonderung des in dem schwefelsauren Kali enthaltenen Sauerstoffs durch die Kohle nothwendig Schwefelwasserstoffkali hervorbringen, als die daraus hervorgegangene Materie im Wasser aufgelöst wurde.

Schwefelnatron.

5 Gr. reines und trocknes basisch-kohlensaures Natron wurden in einer Retorte mit eben so viel reinem Schwefel geschmolzen. Es entwickelte sich sogleich Schwefelwasserstoff-Gas, hierauf ein wenig schwefligsaures Gas; endlich sublimirten sich 0,25 Gr. Schwefel in dem Hals der Retorte; es blieben demnach nur 4,75 Gr. in Verbindung.

Nehmen wir in 100 kohlensaurem Natron 59 Base **) an, und setzen wir voraus, dafs in unserm Versuch alle Kohlensäure sich entwickelt hat, was sehr wahrscheinlich ist: so werden die angewandten 5 Gr. basisch-kohlensaures Natron nur 2,95 Gr.

*) Wie übrigens schon *Hy. Davy* der Meinung war.

**) *Berzelius* setzt 58,757. *Gilb.* n. Ann. VIII. 198.

Base hergegeben haben, welche 4,75 Gr. Schwefel sättigten.

Hieraus folgt, daſs 100 Th. Schwefelnatron zusammengesetzt sind aus:

Schwefel	62
Natron	38
	100.

Diese Schwefelverbindung ist demnach reicher an Schwefel als die des Kali; indessen er steht nicht im Verhältniſs zu ihrem Sauerstoff.

Dieses Schwefelnatron, welches eine dunkelbraune Farbe hatte, wurde in einem verschlossenen Gefäſs in sehr entwässertem Alkohol aufgelöst: die Auflösung hatte eine orangegelbe Farbe; aber sie setzte eine grüne Materie ab. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hatte, decantirte man die Flüssigkeit, und goſs frischen Alkohol auf den Rückstand, der sehr dunkelgrün wurde; endlich als der Alkohol sich nicht mehr färbte, untersuchte man den Niederschlag, und fand, daſs er aus durchsichtigen mit etwas grüner Materie vermengten Krystallen bestand. Diese Krystalle hatten einen den geschwefelten schwefligsauren Salzen ähnlichen Geschmack. Ihre wäſsrige Auflösung war schwach alkalisch und fällte aus dem salzsauren Baryt einen weiſsen in Salzsäure unauflöslichen Niederschlag, der aber einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure verbreitete, und als er an der Sonne getrocknet worden, 3 Gr. wog. Dieser Niederschlag, der Wärme in einer gläsernen Röhre ausgesetzt, entwickelte einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, obgleich er wohl ausgewaschen worden, und lie-

ferte ein klein wenig sublimirten Schwefel; was in dem Gefäſs zurückblieb, war ein Gemeng aus schwefelsaurem Baryt und Schwefelverbindung, die man mittelst des Wassers von einander schied.

Die grüne Materie rührte von *Schwefeleisen* und *Schwefelmangan* her; sie betrug aber nur sehr wenig *). Die Schwefelnatron-Auflösung nahm mit der Zeit eine sehr intensive Farbe an, und es setzte sich ein Haufen gelber Krystalle ab, wovon die einen lange in Büscheln vereinigte undurchsichtige Nadeln, die andern durchsichtige aber gefärbte Würfel bildeten. Diese Krystalle schmolzen in der Wärme, bildeten sich aber durch Abkühlung nicht mehr.

Die Auflösung des Schwefelnatrons im Alkohol färbte sich im Sieden sehr stark; sie schien beinahe schwarz; aber sie war nur sehr dunkelroth, und während des Abkühlens verringerte sich ihre Intensität.

Nachdem der Alkohol durch Destillation fortgeschafft, und der Rückstand wieder im Wasser aufgelöst worden, wurde die Auflösung in einem schlecht verschlossenen Gefäſse sich selbst überlassen, worauf sie sich nach einiger Zeit völlig zersetzte; aber statt einen weiſsen Niederschlag zu bilden, wie dieſs immer bei den Schwefelalkalien zu geschehen pflegt, erzeugte sich ein dunkelbrauner, fast schwarzer; und statt seine Farbe zu ver-

*) Es scheint nicht zweifelhaft, daſs sich hier schweflige Säure bildete, welches vielleicht daran liegt, daſs die Temperatur nicht genugsam erhöht worden war.

lieren, wurde sie im Gegentheil sehr intensiv purpurroth.

Um wo möglich die Ursache dieser Färbung, die von dem Alkohol herzurühren schien, kennen zu lernen, destillirte ich in einer kleinen gläsernen Retorte den niedergeschlagenen Schwefel; während dieses Processes entwickelte sich beständig ein dem gekohlten Schwefel ähnlicher Geruch, und der Schwefel, welcher sich in dem Hals der Retorte verdichtete, behielt selbst längere Zeit diesen Geruch. In der Retorte blieb eine kleine Menge einer schwarzen Materie zurück, auf welche die Säuren keine Wirkung äufserten, und die Kohle zu seyn schien; da ich aber zu wenig davon hatte, so konnte ich mich nicht davon vergewissern.

Ich habe hierauf die Flüssigkeit bis zur Trockne in einer gläsernen Retorte destillirt: das flüssige Destillat hatte einen sehr stinkenden Geruch, verschieden von dem des Schwefelwasserstoffs; was in der Retorte zurückblieb, war von brauner Farbe.

Es scheint, dafs das Schwefelnatron einen Theil des Alkohols zersetzte, in dem es aufgelöst war, und es ist möglich, dafs die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff, die sich während dieser Auflösung entwickelten, von dieser Zersetzung herrührten, so wie *Berthollet* der Meinung war.

Wenn wir die Quantität Sauerstoff in der schwefligen Säure, die sich in unserm Versuch erzeugte, vergleichen mit dem Sauerstoff des angewandten Natrons: so finden wir, dafs sie nicht viel von einander abweichen.

Setzen wir zuerst in dem schwefligsauren Baryt die nämliche Menge Säure wie in dem schwefelsauren, welches nicht ganz genau ist, so werden die 5 Gr. dieses Salzes, die wir oben erhalten haben, 1,20 Gr. schweflige Säure enthalten. Nehmen wir dann nach *Berzelius* in 100 dieser Säure 49 Sauerstoff an: so finden wir 0,505 Gr. Sauerstoff in unserer Säure, während die in unserm Versuche angewandten 5 Gr. Natron, 0,72 oder 0,75 Gr. davon enthalten; man muſs aber von den 5 Gr. Natron die Menge desselben abziehen, welche sich mit der schwefligen Säure verband, und die nicht zur Bildung der Säure beitragen konnte, und man kann sie zu einer wenigstens gleichen Summe mit der Säure erheben.

Demnach bleiben nicht mehr als 1,98 Gr. dieses Alkali übrig, dessen Sauerstoff man mit dem der Säure vergleichen muſs. nämlich in 1,98 Gr. Natron sind 0,495 Gr. Sauerstoff enthalten, und wir finden 0,505 in der Säure, welches ziemlich mit einander übereinstimmt *).

Schwefelkalk.

100 Gr. Schwefel und eben so viel Kalk wurden gemeinschaftlich in einer Retorte erhitzt: während der Verbindung entwickelte sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, eine groſse Menge Schwefel sublimirte auf seine gewöhnliche Weise.

*) Das Schwefelnatron hat eine besondere Wirkung auf das Glas; denn über 10 Versuche, welche in Retorten angestellt wurden, sind gelungen, ohne daſs letztere zerbrochen, obgleich sie lutirt waren.

Der sublimirte Schwefel wog	. .	6,75 Gr.
Der Schwefelkalk	. . . .	12,42
		19,17
	Verlust . .	83
		20,00.

Nach diesem Versuch können 100 Gr. Kalk 24,2 Schwefel aufnehmen, und folglich enthalten 100 Schwefelkalk 19,5 Schwefel.

Diese Schwefelverbindung hatte eine bleichgelbe Farbe wie Stroh; sie scheint wenig schmelzbar zu seyn, hat keinen Geruch; aber einen sehr starken Schwefelleber-Geschmack, ohne indessen ätzend zu seyn.

Die Auflösung dieser Schwefelverbindung ist ungefärbt; sie wird nicht gefällt durch Hydrochlorinsäure in dem Augenblick, wo sie hinzugesetzt wird; aber nach einigen Minuten opalisirt die Flüssigkeit schwach.

Sie schlägt das essigsaure Blei sehr dunkelschwarz nieder, und wird durch salzsauren Baryt gefällt; endlich stellt sie die durch eine Säure geröthete Farbe des Lackmus sehr schnell wieder her.

Man kann demnach den auf diese Weise bereiteten und im Wasser aufgelösten Schwefelkalk als ein Gemisch aus Schwefelwasserstoff-Kalk und schwefelsauren Kalk betrachten. Es sind mehr als 500 Th. siedendes Wasser nöthig, um den Schwefelkalk aufzulösen: so bald, als er sich auflöst, nimmt das was übrig bleibt, eine immer dunklere grüne Farbe an, was von einer kleinen Menge Schwefelmangan und Schwefeleisen herrührt, deren Basen sich in dem Kalk befinden.

Versuch zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses des Schwefelkalks.

In einem andern Versuch haben 10 Gr. Kalk 3,5 Gr. Schwefel aufgenommen; der sublimirte Schwefel betrug 6 Gr.; verloren gingen ½ Gr.; aber es entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas und ein wenig schweflige Säure. Der diefsmal erhaltene Schwefelkalk hatte eine röthlichbraune und nicht gelbe Farbe wie der erste.

Nach diesem Versuch enthält der Schwefelkalk 26 Procent Schwefel, und 100 Kalk nehmen 35 Schwefel auf. Dieses Verhältnifs verdient mehr Zutrauen als das erste.

Man sieht, dafs die im Schwefelkalk enthaltene Schwefelmenge im Verbrennen nicht die zur Sättigung des in demselben enthaltenen Kalks nöthige Säure liefern würde; denn in 100 Th. dieser Shwefelverbindung sind 74 Kalk enthalten, welche 105 Säure erfordern, während nur 62 Säure aus 26 mit dem Kalk vereinigten Schwefel entstehen können *).

Versuch mit dem auf nassem Wege bereiteten Schwefelkalk.

5 Gr. durch Wasser gelöschten Aetzkalk mit 2 Gr. Schwefel vermengt, wurden zwei Stunden lang mit ohngefähr 12 Unzen destillirtem Wasser gekocht, worauf die Flüssigkeit, welche eine sehr

*) Hiernach scheint es, dafs der Kalk nicht durch Schwefel gesättigt wird; indessen ich habe noch einmal die Schwefelverbindung mit einer neuen Quantität Schwefel erhitzt, ohne dafs sie davon etwas aufnahm.

hochgelbe Farbe hatte, filtrirt wurde. Auf dem Filter blieb eine sehr große Menge einer grünlich weißen Materie zurück, welche größtentheils Kalk zu seyn schien. 1) Die Auflösung wurde durch salzsauren Baryt nicht getrübt, folglich enthielt sie keine Schwefelsäure; 2) essigsaures Blei brachte darin einen sehr schön rothen und nicht schwarzen Niederschlag hervor, wie mit den Schwefelwasserstoffverbindungen; aber nach einigen Stunden wurde er schwarz; 3) indessen die Säuren, indem sie den Schwefel aus dieser Flüssigkeit niederschlugen, entwickelten einen sehr merklichen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Nach der Seihung der Flüssigkeit, ließ der gewaschene und in Essigsäure aufgelöste Rückstand, keine Spur Schwefel übrig; folglich hatte er sich gänzlich aufgelöst; aber es blieb ein wenig Kieselerde in gallertartiger Gestalt zurück, die 0,3 Gr. wog. Um zu finden, ob die Auflösung dieses Kalks in Essigsäure, Schwefelsäure enthielt, setzte ich salzsaure Barytauflösung hinzu, welche auch wirklich einen geringen Niederschlag hervorbrachte, der, gewaschen und getrocknet, nur 0,10 Gr. wog, was sehr wenig ist. Dieser Niederschlag in Salzsäure aufgelöst, entwickelte keinen Geruch nach schwefliger Säure.

Um die in der Essigsäure aufgelöste Quantität Kalk zu bestimmen, rauchte ich die Auflösung bis zur Trockne ab, und glühte den Rückstand, der nachher ausgewaschen wurde, zur Absonderung des salzsauren Baryts, der sich darin fand; der zurückbleibende kohlensaure Kalk endlich getrocknet, wog 3,30 Gr., woraus folgt, daß 1,82 Gr. Kalk

nicht zur Bildung des Schwefelkalk verwandt wurden, und daſs 3 Gr. Kalk sich mit 2 Gr. Schwefel verbunden haben, welches in 100 Th. Schwefelkalk 60 Kalk und 40 Schwefel ausmacht.

Der Kalk und der Schwefel, in dieser Schwefelverbindung, sind nahe in dem zur Bildung des schwefelsauren Kalks durch Verbrennung, nöthigem Verhältnisse. Die Säure ist zwar ein wenig im Ueberschuſs; allein es ist möglich, daſs ich mich um einige Hunderttheile Kalk geirrt habe.

Der auf nassem Wege bereitete Schwefelkalk enthielt keine Schwefelsäure, es ist daher keine erzeugt worden; denn da der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt worden: so würde sich der schwefelsaure Kalk aufgelöst und in der Flüssigkeit vorgefunden haben.

Wenn das Wasser zersetzt worden ist, so muſs sich schweflige Säure gebildet haben, die, wie man weiſs, mit dem Kalk ein viel schwerauflöslicheres Salz als der schwefelsaure Kalk hervorbringt.

Wenn das Wasser in diesem Proceſs nicht zersetzt worden, so ist es wahrscheinlich, daſs der Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit, durch den Schwefel selbst erzeugt wurde. In jedem Fall ergiebt sich ganz bestimmt, daſs eine sehr groſse Verschiedenheit in der Art, wie der Schwefel auf den Kalk wirkt, Statt findet, je nachdem der Proceſs auf trocknem Wege in der Rothglühhitze, oder auf nassem Wege in der Siedhitze des Wassers vor sich geht.

Die kleine Menge Schwefelsäure, welche in dem überschüssigen Kalk gefunden wurde, scheint

nicht im Verhältniſs mit dem Wasserstoff zu stehen, der sich in der Schwefelverbindung findet.

Wenn man den auf trocknem Wege bereiteten Schwefelkalk mit Schwefel im Wasser kocht, so löst sich davon eine der seinigen gleiche Quantität auf, und der Schwefelkalk wird dem auf nassem Wege bereiteten vollkommen ähnlich: so wie auch ein gröſseres Verhältniſs Schwefel den Schwefelkalk auſserordentlich auflöslich macht. Das auf trocknem Wege bereitete Schwefelkali wirkt nicht auf den Schwefel, womit es gekocht wird; hierin unterscheiden sich also die beiden auf trocknem Wege bereiteten Verbindungen des Kalks und Kali's mit Schwefel.

Ob wir gleich die Zersetzung der alkalischen Oxyde durch Schwefel mittelst der Rothglühhitze, und folglich die Erzeugung der schwefligsauren und schwefelsauren Salze nach dem Grade der Hitze wenigstens für wahrscheinlich halten: so müssen wir doch auch nicht minder die Zerlegung des Wassers durch gleichzeitige Wirkung dieser Oxyde und des Schwefels zugeben; denn man kann sich nicht denken, daſs aller Wasserstoff, der sich in diesen Verbindungen findet, von dem Schwefel herrühren soll, obschon die oben angeführten Versuche dafür sprechen, daſs sich eine kleine Menge desselben, so wie schon *Berthollet* der Meinung war, darin befindet. Aber weit entfernt, daſs die Zersetzung des Wassers durch Wirkung des Schwefels und der alkalischen Oxyde der Theorie, welche ich vortrage, entgegen ist, scheint sie ihr vielmehr günstig zu seyn; denn sie thut dar, daſs die Oxyde sich nicht direct und allein mit dem Schwe-

fel vereinigen können, wie man schon lange vom Ammoniak weiss: es ist nöthig, dass sie ihres Sauerstoffs beraubt werden, oder dass der Schwefel mit dem Wasserstoff vereinigt wird.

Vergleichung der Quantitäten Schwefel und schwefliger Säure, welche die alkalischen Basen sättigen können.

1) 100 Th. schwefelsaurer Baryt enthalten 34 Säure und 100 Schwefelbaryt enthalten . . 34,5 Schwefel

2) 100 Th. trocknes schwefelsaures Natron enthalten . . . . . 64 Säure und 100 Schwefelnatron . . . . 62 Schwefel

3) 100 trockner schwefelsaurer Kalk 58 Säure 100 Schwefelkalk auf nassem Wege bereitet . . . . . . 63 Schwefel

3) 100 trocknes schwefelsaures Kali . 47 Säure 100 Schwefelkali . . . . 52,7 Schwefel

Aber die Säuremenge in dem schwefelsauren Kali ist wahrscheinlich zu gering; nach der in dem Kali enthaltenen Sauerstoffmenge, muss dieses Salz ohngefähr 52 Schwefelsäure *) enthalten, welches ziemlich genau mit unserm Resultat übereinstimmt.

Versuch mit dem Schwefelammoniak.

Diese Schwefelverbindung wurde aus gleichen Theilen Salmiak und Aetzkalk, beide vollkommen

*) Nach *Berzelius's* Analyse, die unter allen die gröfste Säuremenge in dem schwefelsauren Kali angiebt, beträgt sie aber nur 46,114 Proc. s. *Gilbert's* n. Ann. VIII. 170. *Bschf.*

getrocknet, und $\frac{1}{32}$ Th. Schwefel bereitet. Dies Gemeng der Wirkung des Feuers in einem schicklichen Apparat ausgesetzt, lieferte eine braungelbe Flüssigkeit, von öliger Consistenz, die an der Luft einen weifsen sehr dicken Rauch ausstiefs, welcher einen stinkenden und merklich ammoniakalischen Geruch hatte. Dieser mit drei oder vier Theilen Wassers verdünnten Flüssigkeit eine Auflösung von salzsaurem Baryt zugesetzt, lieferte einen nach Verhältnifs des angewandten Schwefelammoniaks, sehr reichlichen weifsen Niederschlag.

In einem andern Versuch gab das mit salzsaurem Baryt behandelte Schwefelammoniak desgleichen einen Niederschlag, der sich aber, wohl gewaschen und getrocknet, fast ganz in Salzsäure mit Aufbrausen auflöste, so, dafs sich eine Spur schwefliger Säure entband; er enthielt daher weder schweflige Säure noch Schwefelsäure.

Als dieser Versuch in einem peumatischen Apparat angestellt wurde, bemerkte man keine Entbindung von Stickgas, welches anzudeuten scheint, dafs der Wasserstoff dem in dem Salmiak enthaltenen Wasser zugeschrieben werden müsse, und dafs die Schwefelsäure, die entstehen mufste, in der Retorte in Verbindung mit dem Kalk zurückgeblieben seyn würde. Aber wenn es wahr ist, wie die Versuche der neuern Chemiker zu beweisen scheinen, dafs der Salmiak kein Wasser enthält *), und dafs das Ammoniak in diesem Versuch nicht zersetzt wird, woher rührt denn der Wasser-

*) Doch wohl aus der durch Sublimation bereiteten. Bickf.

stoff in dem Schwefelammoniak? Wir würden dann nur die Salzsäure haben, zu welcher wir, zur Erklärung dieser Erscheinungen, unsere Zuflucht nehmen könnten; denn indem sie sich mit dem Calcium vereinigt, verläſst das Chlorin seinen Wasserstoff, der an einen Theil des Schwefels übergeht, während der Sauerstoff des Kalks Schwefelsäure erzeugt, die sich hierauf mit dem überschüssigen Kalk verbindet, woraus das Schwefelwasserstoffammoniak und der schwefelsaure Kalk entsteht.

Um durch Versuche diese letztere Theorie zu prüfen, bereitete ich Schwefelammoniak aus 10 Gr. schwefelsaurem Ammoniak, eben so viel Aetzkalk und 5 Gr. Schwefel.

Während dieses Processes, der sehr lange dauerte, entband sich eine groſse Menge Ammoniak; es erzeugte sich ohngefähr 1 Gr. einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit, die einen sehr ammoniakalischen Geruch hatte, das essigsaure Blei röthlich niederschlug, eine sehr kleine Menge Schwefel durch hinzugefügte Säuren absetzte, und in derselben Zeit einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure entwickelte.

Der Hals der Retorte enthielt sublimirtes geschwefeltes schwefligsaures Ammoniak und vielen Schwefel, der an einer abgesonderten Stelle des Halses sich ansetzte. Nach diesem Versuch scheint es, daſs das flüssige Product, welches er lieferte, fast nur geschwefeltes schwefligsaures Ammoniak enthielt, und daſs der wenige Schwefelwasserstoff, den man fand, von ein wenig in dem schwefelsauren Ammoniak zurückgebliebenen Wasser herrührte, ungeachtet der Sorgfalt, welche man auf seine

Austrocknung verwandte, oder von dem im Schwefel enthaltenen Wasserstoff.

Diess würde demnach recht sehr die Hypothese bestätigen, nach welcher der Wasserstoff von der Salzsäure geliefert worden wäre, um Schwefelammoniak zu erzeugen, unter der Voraussetzung, dass das salzsaure Salz dieser Base kein Wasser enthält.

Unabhängig von den oben angeführten Producten, entwickelte sich ohngefähr ⅕ Liter Gas, welches, nach Absonderung des Ammoniaks, die Verbrennung eines Wachslichtes sehr gut unterhielt, obgleich es nur 0,11 bis 0,12 Sauerstoff enthielt; allein da sich ein wenig schweflige Säure und Schwefelwasserstoffammoniak gebildet hatte; so ist es möglich, dass der Theil Sauerstoff, der dieser Luft fehlte, durch diese beiden Substanzen absorbirt worden war, und dass sich kein Stickgas entbunden hat.

Uebrigens schien das Volumen dieses Gases das der Luft der Gefäfse nicht zu übertreffen, woraus folgt, dass sich wahrscheinlich kein Stickgas entbunden hat.

Uebersicht der Resultate dieser Abhandlung.

1) Die Schwefelmengen, welche sich mit den alkalischen Oxyden vereinigen, sind den Quantitäten Sauerstoff proportional, mit denen ihre Metalle sich verbinden können, welches auf ein vollkommen gleiches Verhältniss zwischen dem Schwefel und den Säuren in dieser Beziehung deutet.

2) Die Menge Schwefel in den Schwefelverbindungen, ausgenommen der auf trocknem Wege be-

leitete Schwefelkalk, ist ganz genau dieselbe wie die der Schwefelsäure in den correspondirenden schwefelsauren Salzen. (S. die obige Tabelle.)

5) Der Schwefelkalk hat zum Schwefel eine minder grofse Verwandtschaft als die andern Schwefelverbindungen; weil, indem er sich im Wasser auflöst, er beständig eine einfache Schwefelwasserstoffverbindung hervorbringt; die andern erzeugen aber immer geschwefelte Schwefelwasserstoffverbindungen, welches vielleicht von dem Unterschiede der Schmelzbarkeit abhängt.

4) Das Schwefelnatron und ohne Zweifel das Schwefelkali scheinen den Alkohol zu zersetzen, indem sie Sauerstoff und Wasserstoff absorbiren, und seinen Kohlenstoff frei machen.

5) Die in den pharmaceutischen Dispensatorien vorgeschriebenen Schwefelmengen zur Bereitung des Schwefelkalis und Schwefelnatrons sind viel zu klein, da sie nur halb so viel als die basisch-kohlensauren Salze betragen, während sie fast gleich viel ausmachen müfsten, um gesättigte Schwefelverbindungen hervorzubringen.

6) Es scheint noch aus meinen Versuchen der Einflufs der Hydrochlorinsäure in der Bildung des Schwefelammoniaks vermittelst ihres Wasserstoffs sich zu ergeben.

7) Gewisse schwefelsaure Metallsalze werden durch den Schwefel mit Hülfe der Wärme zersetzt, und in Schwefelmetalle verwandelt.

8) Die Kohle zersetzt in einer hohen Temperatur das Kali des schwefelsauren Kali, und verwandelt es in Schwefelkalium.

9) Endlich ist es wahrscheinlich, aber noch nicht erwiesen, daſs in allen in der Rothglühhitze bereiteten Schwefelverbindungen alkalischer Oxyde, diese letzteren ihren Sauerstoff verlieren und im metallischen Zustande vereinigt sind, wie dieſs bei den übrigen Schwefelmetallen der Fall ist.

Ueber eine einfache Vorrichtung, Schmelzversuche in einer Stickstoff-Atmosphäre anzustellen.

Vom

Prof. BISCHOF.

Ich nahm mir im vergangenen Sommer vor, eine Reihe analytischer Untersuchungen mit den Schwefelmetallen, durch unmittelbare Verbindung der Metalle im Zustande der vollkommensten Reinheit mit Schwefel, anzustellen. Dabei richtete ich mein Augenmerk vorzüglich darauf, beim Zusammenschmelzen des Metalls und Schwefels den Sauerstoff der atmosphärischen Luft auszuschliefsen, weil sich, wie bekannt ist, das Metall (besonders die leicht oxydirbaren) so wie der Schwefel so leicht darin oxydiren, und dadurch neben dem Schwefelmetalle zugleich ein schwefelsaures Metallsalz entsteht. Wegen dieser Schwierigkeit konnte *Berzelius*, wie er selbst berichtet *), das genaue Mischungsverhältnifs des Schwefelkupfers nicht bestimmen. Bei der Synthese des Schwefelblei's **) entzündete

*) *Gilbert's* n. Annalen Bd. VII. S. 278.

**) Ebend. S. 260.

er zwar, zur Absorption des Sauerstoffs, in der Vorlage ein wenig Schwefel; allein abgesehen davon, dafs die dadurch entstehende schweflige Säure eben so nachtheilig wie der freie Sauerstoff auf den Versuch einwirken konnte, war es auch nicht wohl möglich, die Fugen völlig luftdicht zu verkütten, um den nachherigen Zutritt der atmosphärischen Luft zu hindern. Um allen diesen Schwierigkeiten auszuweichen, habe ich folgende einfache Vorrichtung getroffen.

An eine gläserne Retorte, in welcher die abgewogenen Quantitäten Metall und Schwefel sich befinden, und deren Bauch mit Sand umschüttet in einem Schmelztiegel liegt, befestige ich luftdicht eine unter einem spitzigen Winkel gebogene Glasröhre *). Diese wird durch die Oeffnung der Brücke einer pneumatischen Wanne gesteckt, so dafs der eine Schenkel der Röhre senkrecht in die Höhe steht, und dann auf eine schickliche Weise befestigt. Neben diese Röhre stelle ich ein hohes mit Schwefelkaliauflösung gefülltes Cylinderglas und über beide stürze ich einen gläsernen Recipienten. Hierauf wird Wasser in die Wanne gegossen, bis es ohngefähr ½ Zoll hoch über der Oberfläche der Brücke steht, und nun sauge ich mittelst einer heberförmigen Glasröhre die Luft aus dem Recipienten heraus, bis das Sperrungswasser so weit in denselben hinauf gestiegen ist, dafs es bei der

*) Gemeines Siegellack kann hier sehr bequem als Kütt dienen, wenn man nur die Vorsicht braucht, den gekütteten Theil des Retortenhalses noch in das Sperrungswasser treten zu lassen.

nachherigen Absorption des Sauerstoffs durch die Schwefelkaliauflösung, weder in diese noch in die Röhre dringen kann *).

So vorgerichtet lasse ich den Apparat stehen, der Sauerstoff der Luft des Recipienten und der der damit in Communication stehenden Retorte wird durch die eudiometrische Substanz verschluckt, das Sperrungswasser steigt nach und nach, bis es endlich, den Einfluſs einer ungleichen Temperatur und eines veränderten Barometerstandes abgerechnet, seinen Stand nicht weiter verändert. Bis auf diese Weise aller Sauerstoff abgeschieden ist, sind aber wenigstens 5 — 6 Tage erforderlich. Weil diese Absorption so lange dauerte, so stürzte ich statt des Recipienten einen Voltaischen Wasserstoffeudiometer über die Röhre, lieſs ein klein wenig Wasserstoffgas durch das Sperrungswasser hinzutreten, und entzündete die Gasmischung durch den elektrischen Funken; allein obgleich ich kaum mehr als $\frac{1}{2}$ Pariser Cubikzoll Wasserstoffgas zugelassen hatte: so war doch die Explosion so heftig, daſs der Eudiometer in die Luft flog, und in tausend Stücken zerschmettert wurde, ohne mich jedoch glücklicher Weise zu beschädigen. Da ich einen andern Voltaischen Eudiometer nicht gleich bei der Hand hatte: so muſste ich wieder meine Zuflucht zur Schwefelkaliauflösung nehmen; es ist indessen nicht zu zweifeln, daſs, wenn das Wasserstoffgas nur nach und nach in sehr kleinen Quantitäten zugelassen, und die Verpuffungsröhre auf die Brücke

*) Die Zeichnung Taf. I. Fig. 1. wird den Apparat anschaulicher machen.

der pneumatischen Wanne befestigt wird, auch auf diese Weise schneller und vollkommener der Sauerstoff der Luft abgeschieden werden könne.

Meine Versuche beschränken sich, da sie durch andere dringendere Geschäfte unterbrochen wurden, zunächst bloss auf das Schwefelsilber; ich hoffe sie aber nächstens auf die übrigen Schwefelmetalle auszudehnen.

1. *Versuch.* 70 Gran reines, aus Hornsilber reducirtes Silber, in kleinen dünnen Blättchen, und gleichviel reiner Stangenschwefel in kleinen Stückchen wurden in eine gläserne Retorte gebracht, an die ich die oben beschriebene Röhre küttete u. s. w. Nachdem das Sperrungswasser nicht merklich mehr zu steigen schien, wurde die Retorte allmählig erhitzt, wobei sich der überschüssige Schwefel in dem Halse sublimirte *). Nach 1½ Stunden kam die Retorte zum Rothglühen, und wurde 1 Stunde darin erhalten. Die ganze Vorrichtung blieb über Nacht unverändert stehen; den andern Tag fand ich aber, dass, wenn man auch die Correction wegen veränderten Baro- und Thermometerstande anbrachte, doch noch etwas Sauerstoffgas absorbirt

*) Ich muss hier bemerken, dass diese Vorrichtung auch ein sehr bequemes Mittel darbietet, sich reinen, von schwefliger Säure völlig freien Schwefel zu verschaffen. Es ist nämlich bekannt, dass die an offener Luft sublimirten Schwefelblumen von der Verbrennung eines Theils Schwefels immer etwas schweflige Säure enthalten, während der gewöhnliche Stangenschwefel mit andern fremden Stoffen oft verunreinigt ist. Zu meinen folgenden Versuchen nahm ich stets Schwefel, der in einer Stickstoffatmosphäre sublimirt worden.

worden, welches indeſs wahrscheinlich bloſs von der Schwefelkaliauflösung herrührte, da durch die Erhitzung der Luft das Sperrungswasser hinabgedrückt wurde, und die dadurch etwas comprimirte Luft die Verschluckung beförderte.

Das Schwefelsilber, welches fast wie ein Rothgültig-Erz aussah, hatte am Gewicht 10,4 Gr. zugenommen. Hieraus ergiebt sich also, daſs das Schwefelsilber besteht aus:

Silber	87,065	oder	100.000
Schwefel	12,935		14,857
	100,000		114,857

welches beinahe vollkommen mit *Berzelius's* Analyse übereinstimmt *), indem dieser fand

Silber	87,032	oder	100,0
Schwefel	12,968		14,9
	100,000		114,9.

2. *Versuch.* 70 Gr. reines Silber und 100 Gr. reiner Schwefel in dem Apparat auf gleiche Weise behandelt, jedoch mit dem Unterschiede, daſs man den Versuch in einer mit atmosphärischer Luft angefüllter Retorte anstellte, wurden nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt, und $\frac{5}{4}$ Stunden darin erhalten. Es schien während des Processes etwas Luft absorbirt worden zu seyn, genau konnte ich dieſs aber nicht bestimmen, weil die Fugen dieſsmal nicht gehörig verschlossen waren. Das Schwefelsilber hatte das Ansehen wie das Vorige, nur war an einigen Stellen das Silber rein metallisch.

*) Gilbert's n. Annalen Bd. VIII. S. 165.

Es sah aus wie natürliches gediegenes Haarsilber; die Silberfäden waren aber so fein, daſs man sie nur durch das Vergrösserungsglas erkennen konnte. Die Aehnlichkeit war übrigens so täuschend, daſs ich fast gar keinen Unterschied zwischen einem natürlichen Freiberger Haarsilber und meinem künstlich erzeugten Schwefelsilber finden konnte. Ich vermuthete in diesem Schwefelsilber einen geringern Schwefelgehalt, was auch die Gewichtszunahme bestätigte. Es hatte nur 10,25 Gr. zugenommen, und hieraus folgt, daſs dieses Schwefelsilber besteht aus

Silber .	87,173	oder	100,000
Schwefel	12,827		14,714
	100,000		114,714.

Bedenkt man nun, daſs nur die wenigen Silberfäden ihren Schwefel verloren hatten, während der bei weitem gröſsere Theil des Silbers seinen Schwefel behielt: so wird man nicht anstehen, dieses Resultat mit dem vorigen ganz übereinstimmend zu halten. Es folgt hieraus, daſs durch gehörig verstärkte Hitze ein Theil des Schwefelsilbers und wahrscheinlich auch das Ganze in den metallischen Zustand zurückgeführt werden kann.

3. *Versuch.* Um zu erfahren, ob sich nicht etwas Silber und Schwefel vielleicht doch oxydirt haben (weil im ersten Versuch nicht aller Sauerstoff absorbirt worden) und ein wenig schwefelsaures Silberoxyd entstanden seyn möchte, wurde das im ersten Versuch erhaltene Schwefelsilber gröblich gepulvert und mit dest. Wasser übergossen. Ein Tropfen zugegossene Salzsäure bewirkte

nicht die mindeste Trübung. Ich liefs hierauf Wasser eine halbe Stunde darüber sieden, aber auch dann trübte die Salzsäure das Wasser nicht. Es folgt also hieraus, dafs jenes Schwefelsilber ganz rein war, und dafs sich in der Glühehitze kein schwefelsaures Silberoxyd gebildet hatte.

4. *Versuch.* Ich wollte nun zunächst versuchen, ob mir in einer Stickstoffatmosphäre nicht die Verbindung des Zinks mit Schwefel, die bekanntlich auf direktem Wege nicht vor sich geht, gelingen würde. Ich habe defshalb 50 Gr. käuflichen Zink in sehr kleinen Körnchen und 100 Gr. reinen Schwefel in eine Retorte gebracht, und durch Schwefelkaliauflösung auf die oben angegebene Weise den Sauerstoff der Luft vollständig absorbiren lassen. Ich erhitzte nun allmählig die Retorte: der Schwefel sublimirte, und als keine Schwefeldämpfe mehr zu sehen waren, erhöhte ich die Hitze bis zum Rothglühen der Retorte und erhielt sie in dieser Temperatur wenigstens eine Stunde lang. Als ich nachher die Retorte aus dem Tiegel herausnahm, fand ich die Zinkstückchen unverändert in derselben liegen; blofs hatten sie etwas ihren metallischen Glanz verloren und ein graues Ansehen erhalten. Am Gewicht hatten sie nur ohngefähr ½ Gr. zugenommen; es war daher keine Verbindung des Zinks mit Schwefel erfolgt.

Meine beschriebene Vorrichtung möchte sich auch sehr gut eignen, Versuche über die Verbindungen der Alkalien mit Schwefel anzustellen; denn ich bin der Meinung, dafs nur dann richtige Resultate erhalten werden können, wenn die Alkalien mit dem Schwefel in einer ihres Sauerstoffs be-

raubten Luft zusammengeschmolzen werden. *Vauquelin* hat in der vorhergehenden Abhandlung bloſs das Schwefelkalium in einem mit Stickgas gefüllten Gefäſse bereitet; bei den übrigen Versuchen hat er aber dieſs versäumt.

In Ermangelung eines pneumatischen Quecksilberapparats kann jene Vorrichtung (mit Weglassung der Schwefelkaliauflösung) auch dienen, das Volumen des aus irgend einem Körper, z. B. aus einem Mineralwasser, sich entwickelnden kohlensauren Gases zu bestimmen. Zu diesem Behufe nehme ich einen mit einem messingenen Hahn versehenen graduirten Recipienten, stürze ihn über die gebogene Glasröhre auf die oben beschriebene Weise, fülle die pneumatische Wanne mit Wasser, gieſse hierauf durch einen mit einer langen Röhre versehenen Glastrichter, der durch den Hahn des Recipienten gesteckt wird, Baumöl oder ein anderes fettes Oel auf das Sperrungswasser, so daſs die Oberfläche desselben innerhalb des Recipienten etwa ½ Zoll hoch damit bedeckt wird, und sauge dann mit dem Munde die Luft durch den Hahn aus dem Recipienten heraus, bis das Sperrungswasser mit dem Oele in den Recipienten hoch genug gestiegen ist, und verschlieſse nachher den Hahn. Erhitzt man hierauf die Retorte, in welcher der Körper sich befindet, aus dem kohlensaures Gas sich entbinden soll: so wird dasselbe durch die gebogene Röhre in den Recipienten streichen, das Sperrungsöl nach und nach niederdrücken, ohne daſs das Gas auch nur im mindesten mit dem Wasser in Berührung kommen kann. Hat man nun vor und nach dem Versuch den

Stand des Sperrungsöls genau bemerkt: so findet man nach Abzug des Volumens, welchen die Glasdicke der Röhre einnimmt und mit Zuziehung meiner berechneten Tafeln *) wegen des veränderten Niveaus in dem Recipienten und des Baro- Thermometerstandes, das Luftvolumen, welches sich entwickelt hat.

---

*) S. d. J. Bd. XIX. S. 168.

Abhandlung
über
die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalien.

Von

GAY-LUSSAC.

Uebers. aus dem Franz. *) vom Prof. *Bischof*.

(Vorgelesen in der Königl. Akademie der Wissenschaften den 15. December 1817.)

In Beziehung auf die Folgerungen, welche *Vauquelin* aus seinen Untersuchungen (S. oben S. 210.) über diesen Gegenstand gezogen, bemerke ich, dafs nach meiner Ansicht es wahrscheinlich, aber noch nicht erwiesen ist, *dafs in allen aus alkalischen Oxyden in der Rothglühhitze bereiteten Schwefelverbindungen, diese letzteren ihren Sauerstoff verlieren, und sich mit dem Schwefel im metallischen Zustande vereinigen, wie diefs bei den andern Schwefelmetallen der Fall ist.*

Man findet freilich, wenn man ein Gemeng aus wohl getrocknetem kohlensauren Kali und Schwefel erhitzt, und die erhaltene Schwefelverbindung im Wasser auflöst, eine Menge schwefelsaures Kali, dessen Sauerstoff ganz dem des angewandten

*) Annales de chim. et de Phys. T. VI. P. 321 fg.

Kali gleich ist; allein obgleich dieses Resultat der angeführten Folgerung günstig ist: so ist es doch nicht ein evidenter Beweis dafür, und *Vauquelin* läſst nicht minder die Zersetzung des Wassers durch die vereinigte Wirkung der Alkalien und des Schwefels zu; denn er glaubt nicht S. 206. „daſs aller Wasserstoff, der sich in diesen Verbindungen (den Schwefelwasserstoffsalzen) findet, von dem Schwefel geliefert werde, obgleich er geneigt ist, nach seinen Versuchen eine kleine Menge in diesem Körper anzunehmen, wie schon *Berthollet* geglaubt hat."

Die Erzeugung der Schwefelsäure, wenn man Schwefelkali in einer hohen Temperatur bereitet, und es im Wasser auflöst, entging nicht dem Scharfsinn *Berthollet's*; aber er glaubte, daſs diese Erzeugung in dem Augenblick Statt hat, wo das Schwefelkali im Wasser aufgelöst wird *), während *Vauquelin* es als wahrscheinlich betrachtet, daſs sich die Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs des Kali in einer hohen Temperatur bildet.

Als ich selbst vor mehreren Jahren untersuchte, was in der wässerigen Auflösung eines in einer gelinden Hitze bereiteten Schwefelkali vorgeht, kam ich zu einem andern Resultat, nämlich: daſs sich niemals Schwefelsäure, aber wohl schweflige Säure oder halbschweflige Säure erzeuge, und daſs man nur ein schwefligsaures oder halbschwefligsaures Salz erhalte **). Ich gestehe, daſs ich dieses

*) Ann. de chim. XXV. 239. u. 269.

**) S. die folgende Abhandlung. Man hat immer geglaubt, daſs die geschwefelten schwefligsauren Salze, Verbindungen aus Schwefel mit schwefligsauren Salzen seyen,

Resultat mit zu wenig einzelnen Umständen über meine Versuche angeführt habe, und diefs ist vielleicht die Ursache, warum es *Vauquelin* entgangen ist; aber ich hatte mir vorgenommen, späterhin über die Verbindungen des Schwefels eine sehr ausgedehnte Arbeit zu liefern, wovon ich seither durch andere Geschäfte abgehalten worden bin. Obgleich jenes Resultat verschieden von dem von *Berthollet* und *Vauquelin* erhaltenen ist: so ist es doch nicht minder genau, und ich werde zeigen, dafs es sich unmittelbar jedesmal ergiebt, wenn Schwefel auf alkalische Basen wirkt. Ich werde die Theorie dieser Wirkung auf die des Chlorins, das auf dieselben Basen wirkt, zurückführen, und es werden sich daraus neue Aehnlichkeiten zwischen diesen beiden einfachen Körpern ergeben.

Wenn man, wie *Vauquelin* gethan hat, ein Gemeng aus Schwefel und wohlgetrocknetem basisch-

---

Ich meyne der erste gewesen zu seyn, der sie betrachtete als wahre Salze aus einer besondern Säure, der ich den Namen *hyperschweflige Säure* (acide persulfureux) zu geben vorschlug; der Name hyposchweflige Säure (hyposulphureux), nach der Entdeckung der hypophosphorigen Säure von *Dulong* benannt, schien mir aber weit angemessener, und er wurde auch von *Thomson* in der neuesten Ausgabe seines System of chemistry angenommen.

Es scheint nicht unpassend acide hyposulfureux durch halbschweflige Säure zu übersetzen, da die Oxydationsstufen bekanntlich nach ganzen Zahlen fortschreiten. In Beziehung auf diese zuerst von *Dulong* gebrauchte Benennung kann auf Bd. XVIII. S. 164. verwiesen werden. *Bschf.*

kohlensauren Kali oder Natron der Rothglühhitze aussetzt: so entwickelt sich nur Kohlensäure, und man erhält eine Schwefelverbindung, welche im Wasser aufgelöst und mit Chlorinbaryum behandelt, einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt. Zu welcher Zeit des Processes bildet sich nun Schwefelsäure? Geschieht diefs während der Erzeugung des Schwefelkali in einer hohen Temperatur, oder während seiner Auflösung im Wasser? Wir werden diese Frage bald beantworten.

Wenn man ein Schwefelalkali in einer gelinden Hitze, die nicht die Rothglühhitze erreicht, bereitet, und es hierauf im Wasser auflöst: so erzeugt sich nicht eine Spur Schwefelsäure. Wenn man z. B. durch Alkohol solidirtes Kali nimmt, mit ohngefähr gleichviel Schwefel vermengt, und in einer Retorte erhitzt, bis die Verbindung erfolgt zu seyn scheint: so wird man ein Schwefelkali von rothbrauner Farbe erhalten, das sich völlig im Wasser auflöst. Ein Theil dieser Auflösung mit dest. Wasser verdünnt, wird das Chlorinbaryum nicht niederschlagen, welches beweiset, dafs sich keine Schwefelsäure gebildet hat. Ein anderer Theil der Auflösung aber concentrirt, wird hingegen mit Chlorinbaryum einen reichlichen Niederschlag geben, der als halbschwefligsaurer Baryt leicht zu erkennen seyn wird; denn Hydrochlorinsäure entwickelt daraus schweflige Säure, und es bleibt blofs ein fester Niederschlag von Schwefel zurück. Wenn die Schwefelkaliauflösung nicht genugsam concentrirt ist: so entsteht in dem Augenblick, wo man Chlorinbaryum hineingiefst, kein Niederschlag; aber

zwölf bis funfzehn Stunden nachher findet man darin eine schöne Krystallisation von halbschwefligsaurem Baryt, obgleich die Auflösung vor dem Zutritt der Luft aufbewahrt worden.

Weil sich in diesem letztern Versuch keine Schwefelsäure in dem Augenblick erzeugt, wo das Schwefelkali im Wasser aufgelöst wird: so muſs sie sich nothwendig in den Versuchen von *Berthollet* und *Vauquelin* in einer hohen Temperatur gebildet haben, welcher das Schwefelkali ausgesetzt worden. Dieser Schluſs wird noch augenscheinlicher durch die folgenden Betrachtungen.

Man weiſs, daſs das Chlorin in der gewöhnlichen Temperatur alkalische Chlorinverbindungen bilden kann, welche sich hierauf in chlorinsaure Salze (chlorates) und in Chlorinmetalle (chlorures) verwandeln, sey es durch die relative Auflöslichkeit der Verbindungen, welche die verschiedenen wirkenden Elemente bilden können, oder durch jede andere Ursache. Wenn man das Chlorin auf die Alkalien in einer Rothglühhitze wirken läſst: so wird man nicht mehr die nämlichen Resultate erhalten; es entstehen bloſs Chlorinmetalle und es entwickelt sich Sauerstoff. Es konnten sich keine chlorinsaure Salze erzeugen; denn alle diese Salze vertragen keine Rothglühhitze ohne sich zu zersetzen; aber es ist erlaubt anzunehmen, daſs man, wenn sie diesem Hitzgrad widerstehen könnten, dann chlorinsaure Salze und Chlorinmetalle erhalten würde.

Das was wir von dem Chlorin anführen und was mit einigen Abänderungen auch von dem Jo-

din gilt, läſst sich sehr wohl auf den Schwefel anwenden. *In einer nicht sehr hohen Temperatur* *) verbindet sich dieser Körper mit den Alkalien ohne sie zu zersetzen und bildet oxydirte Schwefelverbindungen. Wenn man diese letzteren im Wasser auflöst, so kann es kommen, daſs sie sich nicht zersetzen, oder daſs sie sich in halbschwefligsaure Oxyde und in Schwefelmetalle, oder auch in halbschwefligsaure Salze und in schwefelwasserstoffsaure Oxyde verwandeln. In einer erhöhten Temperatur können sich die halbschwefligsauren Salze nicht bilden; denn sie zersetzen sich leicht durch Wärme, und man erhält schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle. Endlich wenn schwefelsaure Salze keine höhere Temperatur vertragen können, ohne sich zu zersetzen: so würden aus der Wirkung des Schwefels auf die Oxyde Schwefelverbindungen und schweflige Säure hervorgehen, wie aus der des Chlorins Sauerstoff und Chlorinverbindungen entstehen.

Wenn man Schwefelkali im Wasser auflöst: so kann man annehmen, daſs der Sauerstoff dem Schwefel entweder aus dem Alkali oder aus dem Wasser geliefert werde. In beiden Fällen ist die Menge der erzeugten halbschwefligen Säure dieselbe

*) Wenn die Erzeugung der Schwefelverbindung nur mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung Statt hat: so muſs man die Wirkung der letztern durch Vermittlung eines Körpers vermeiden, der die Wärme vertheilt und sich der Erhöhung der Temperatur widersetzt.

be, und da sie aus einem Verhältnifstheil Schwefel und einem Verhältnifstheil Sauerstoff zusammengesetzt ist: so theilt sich das Kali in zwei gleiche Theile; man erhält im ersten Fall einen Verhältnifstheil halbschwefligsaures Kali und einen Verhältnifstheil Schwefelkalium, und im zweiten, einen Verhältnifsth. halbschwefligsaures Kali und einen Verhältnifsth. schwefelwasserstoffsaures Kali. Es wäre möglich gewesen, dafs eine in einer hohen Temperatur bereitete Schwefelverbindung, indem sie sich im Wasser auflöst, ein halbschwefligsaures Salz, unabhängig von dem schwefelsauren, gäbe; als ich aber ein Gemeng aus trocknem basisch-kohlensauren Natron und Schwefel stark erhitzte, es mehreremale mit absolutem Alkohol wusch und nachher in so wenig als möglich Wasser auflöste, konnte ich in dem Rückstande, mittelst Hydrochlorinsäure keine Spur schwefliger Säure entdecken.

Da *Vauquelin* gefunden hatte, dafs das in dem Schwefelkali, welches einer hohen Temperatur ausgesetzt worden, enthaltene schwefelsaure Salz, allen Sauerstoff des angewandten Kali in sich enthielt: so schlofs er vorzüglich hieraus, dafs dieser Sauerstoff des Kali es sey, welcher den Schwefel gesäuert hatte. Aber dieser Schlufs ist nicht einleuchtend; denn unter der Voraussetzung, dafs das Schwefelkali, indem es sich im Wasser auflöst, Schwefelsäure statt halbschwefliger Säure hervorbringe; so würde sich genau dieselbe Menge schwefelsauren Salzes bilden, nämlich; 3 Verhältnifstheile gegen 4 Kali; nun aber hat sich *Vauquelin* nicht versichert, dafs die Schwefelsäure vor der Auflösung der Schwefelverbindung im Wasser gebildet

war, und überdiefs hat er nicht bewiesen, dafs sie sich nicht während der Auflösung selbst erzeuge.

Obgleich die schwefelsauren und die halbschwefligsauren Salze sich durch Wirkung des Schwefels auf die alkalischen Oxyde, unter sehr verschiedenen nicht zusammenhängenden Umständen erzeugen: so scheint mir doch, dafs man die halbschwefligsauren Salze als das vorzügliche und unmittelbare Product dieser Wirkung betrachten müsse. Diese Verbindungen entstehen beständig unter denselben Umständen, wie die Chlorin- und Jodinsalze; sie erzeugen sich auch durch Zersetzung der schwefelwasserstoffsauren Salze an der Luft, oder vermittelst der Oxyde, in welchen der Sauerstoff sehr wenig verdichtet ist; endlich wenn, durch dieselben Elemente in verschiedenen Verhältnissen gebildete Verbindungen zugleich bestehen können: so bemerkt man, dafs sich gewöhnlich die am wenigsten beständigen zuerst bilden, wenn nur ihre Bestandtheile sich gegenseitig sättigen können. So verwandelt sich unmittelbar das Chlorinkali in ein chlorinsaures, weil unter allen Verbindungen des Chlorins mit Sauerstoff, die Chlorinsäure die einzige ist, welche die Basen vollständig sättigt. An Statt der halbschwefligen Säure könnte sich schweflige Säure bilden; und ich bin selbst geneigt zu glauben, dafs unter den gehörigen Umständen die Bildung dieser beiden Säuren gleichzeitig Statt hat. Ich erinnere mich in der That einen Schwefelbaryt erhalten zu haben, der nach seiner Auflösung im Wasser, einen in Hydrochlorinsäure, mit Entwicklung von schwefligsaurem Gas, vollkommen auflöslichen Rückstand zurückgelassen hat, und der folglich von schweflig-

saurem Baryt herrührte. Diefs spricht für das, was ich in der angeführten Abhandlung *) gesagt habe, dafs die Schwefelalkalien, indem sie sich im Wasser auflösen, schwefligsaure oder halbschwefligsaure Salze hervorbringen.

Die Wirkung des Chlorins auf die alkalischen und erdigen Oxyde geht bis auf die Thonerde, und die des Schwefels bis auf die Magnesia. Einige Chemiker haben zwar behauptet, dafs es eine Schwefelmagnesia giebt; ich habe sie aber niemals erhalten können.

Die Verbindungen des Schwefels bieten noch viele Puncte zur Aufklärung dar, und würden eine lange Untersuchung erfordern. Es ist mir hinreichend für jetzt erwiesen zu haben, was *Vauquelin* blofs als wahrscheinlich betrachtet hat, und die wahre Vorstellung dargelegt zu haben, welche man sich von den alkalischen Schwefelverbindungen und ihrer Zersetzung, zu machen hat, wenn man sie im Wasser auflöst, oder wenn man sie einer erhöhten Temperatur aussetzt.

Da die Phosphoralkalien viele Aehnlichkeit mit den Schwefelalkalien haben: so ist es natürlich sich zu fragen, ob die Wirkung des Wassers und der Wärme auf diese Verbindungen Resultate hervorbringt, welche denjenigen ähnlich sind, die sich uns bei den Schwefelalkalien dargeboten haben. Wenn die Aehnlichkeit vollkommen wäre, so müfste ein, einer sehr hohen Temperatur ausgesetztes, Phosphorkali blofs ein phosphorsaures und nicht ein halbphosphorigsaures (hypophosphorigsaures) Salz.

*) S. die folgende.

geben, indem es sich im Wasser auflöst; aber diefs ist nicht so.

Ich habe ein Phosphoralkali auf die gewöhnliche Weise bereitet und habe es in einer Wasserstoff-Atmosphäre einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Diese Phosphorverbindung im Wasser geworfen, gab sehr viel Phosphorwasserstoffgas, und ich erhielt phosphorsauren und halbphosphorigsauren Baryt, in Verhältnissen, welche ich nicht bestimmt habe. Es scheint nach diesem Versuch die Phosphorverbindung in einer hohen Temperatur sich zu behaupten, ohne sich zu zersetzen; aber angenommen, dafs sich Phosphorbaryum und phosphorsaurer Baryt gebildet hätte, so ist es nicht zu verwundern, dafs durch Berührung mit Wasser die Phosphorverbindung ein halbphosphorigsaures Salz hervorgebracht hat. In der That im Augenblick dieser Berührung hat sich das Baryum nothwendig in Baryt mittelst des Sauerstoffs des Wassers verwandelt, und der Baryt, da er durch den Phosphorwasserstoff nicht neutralisirt werden konnte, mufste die Zersetzung eines neuen Antheils Wasser verursachen, um halbphosphorige Säure zu bilden, die ihn sättigen konnte. Diefs ist nicht eine blofse Vermuthung, welche ich hier vorbringe: wir, *Thenard* und ich haben gefunden, dafs das Phosphorkalium weit mehr Phosphorwasserstoff giebt, als es mit dem Wasserstoff bilden könnte, der durch die zu seiner Oxydation nöthige Zersetzung des Wassers frei werden könnte, und dafs das Kali die Zersetzung einer zweiten Portion Wasser verursachen mufste *). Sonach ist es nicht zu ver-

*) Rech. physico-chim. I. 211.

wundern, daſs man aus einer Phosphorverbindung, welche einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden, ein halbphosphorigsaures Salz erhält, indem man es im Wasser auflöst: dieſs ist sogar nothwendig, da der Phosphorwasserstoff keine sättigende Eigenschaft besitzt.

Läſst man Phosphor auf ein alkalisches Oxyd in einer etwas erhöhten Temperatur wirken, so scheint es nach dem zu urtheilen, was bei dem Schwefel unter denselben Umständen Statt findet, daſs man bloſs halbphosphorige nicht phosphorige Säure erhalten müſste. Ich habe es auch vermuthet, aber der Versuch hat gezeigt, daſs diese beiden Säuren sich gleichzeitig bilden können. In eine tubulirte Retorte brachte ich eine starke Auflösung von Kali in Alkohol und setzte sie mit einer Flasche, aus welcher sich Wasserstoff entband, in Verbindung. Als alle Luft der Gefäſse ausgetrieben zu seyn schien, lieſs ich in die Kaliauflösung eine Phosphorstange fallen, welche in dem Hals der Retorte sich befand. Nach einer zweistündigen gelinden Wärme, während dessen die Wasserstoff-Entwicklung nicht aufhörte, unterbrach ich den Proceſs.

Die mit Hydrochlorinsäure gesättigte Flüssigkeit, erzeugte in dem Chlorinbaryum einen reichlichen Niederschlag, der wohl gewaschen und mit Salpetersäure behandelt, keine salpetrigsauren Dämpfe gab, noch das rothe schwefelsaure Mangan entfärbte: die darüber schwimmende Flüssigkeit enthielt halbphosphorigsauren Baryt.

Die angeführten Resultate sind nicht hinreichend, um darzuthun, daſs der Phosphor in einer

hohen Temperatur mit den alkalischen Oxyden Phosphormetalle und phosphorsaure Salze erzeugt: es sind noch andere Betrachtungen nöthig, um diese Frage zu beantworten.

Arsenik mit einer concentrirten Kali-Auflösung erhitzt, erzeugte Arsenikwasserstoff und arseniksaures Kali, wahrscheinlich weil die Arseniksäure die einzige Verbindung des Arseniks mit Sauerstoff ist, welche das Kali sättigt. Nach den Versuchen, welche ich angestellt habe *), glaube ich nicht, daſs es eine halbarsenige Säure giebt.

*) Ann. de Chim. et de Phys. III. 136.

Auszug
aus
einer Abhandlung
über
die gegenseitige Wirkung der Metalloxyde und der alkalischen Schwefelwasserstoff-Verbindungen.

Von
GAY-LUSSAC.

Uebersetzt aus dem Franz. *) vom Prof. *Bischof*.

Die Abhandlung, von der ich gegenwärtig einen Auszug gebe, enthält Versuche, welche ich über die wechselseitige Wirkung der Metalloxyde und der alkalischen Schwefelwasserstoff-Verbindungen angestellt habe. Ich fand

1) dafs die Metalloxyde, in welchen der Sauerstoff sehr verdichtet ist, wie diefs bei dem Zink und Eisen der Fall ist, die Schwefelwasserstoff-Salze nicht zersetzen:

2) dafs alle die andern Oxyde die Schwefelwasserstoff-Salze zersetzen, und Producte hervorbringen, die nach der besondern Natur der Oxyde von einander abweichen;

*) Ann. de chim. LXXVIII. 86.

3) daſs sich niemals Schwefelsäure erzeuge;
4) daſs sich stets Wasser, schwefligsaure Salze oder geschwefelte schwefligsaure Salze, und häufig auch Schwefelmetalle erzeugen;
5) daſs es folglich nicht möglich ist, die Basen der Schwefelwasserstoff-Salze mittelst der Metall-Oxyde rein zu erhalten;
6) daſs, wenn man eine Schwefelverbindung im Wasser auflöset, niemals ein schwefelsaures Salz sich bildet, wie man allgemein glaubt; aber wohl schwefligsaure Salze oder geschwefelte schwefligsaure Salze.

Ich führe einige Versuche an, aus welchen ich diese Resultate ableitete, und ich werde zuerst als Beispiel das schwarze Manganoxyd und sehr reines farbenloses Schwefelwasserstoff-Kali nehmen.

Sobald als man diese beiden Substanzen zusammenbringt, so zeigt sich ihre gegenseitige Wirkung durch eine sehr merkliche Temperaturerhöhung: das Schwefelwasserstoff-Kali färbt sich orangegelb, wie geschwefelte Schwefelwasserstoff-Salze, und wenn man Salzsäure hinzugieſst, so fällt Schwefel nieder und Schwefelwasserstoff entwickelt sich. Erhitzt man die Mischung, so verliert sie schnell ihre Farbe und wird wasserklar. Nunmehr schlägt die Flüssigkeit, welche sehr alkalisch ist, das essigsaure Blei weiſs nieder, und man könnte glauben, daſs sie nur Kali enthalte; aber sie trübt sich augenblicklich, wenn man Salzsäure hinzugieſst: Schwefel fällt nieder, und es entwickelt sich schwefligsaures Gas. Wenn man sie nachher kocht und seihet, und salzsauren Baryt zusetzt, so schlägt sich nichts nieder. Endlich schwache Schwefelsäu-

re auf wohl gewaschenes Manganoxyd gegossen löst davon in der Kälte ein große Menge auf, ohne dafs irgend ein Gas, besonders Schwefelwasserstoff-Gas, sich entbindet.

Es folgt hieraus:

1) dafs die erste Wirkung des Oxyds auf das Schwefelwasserstoff-Salz ist, es in ein geschwefeltes Schwefelwasserstoff-Salz zu verwandeln, und daher zu wirken wie die Luft auf die Schwefelwasserstoff-Salze; indem es sehr wahrscheinlich die Entstehung eines geschwefelten schwefligsauren Salzes wie zu Anfang des Processes veranlafst;

2) dafs sich hierauf viel geschwefeltes schwefligsaures Salz bildet;

3) dafs sich keine Schwefelsäure erzeuge;

4) dafs das schwarze Manganoxyd auf das Minimum der Oxydation zurückgeführt wird, und dafs sich kein Schwefelmangan bildet.

Als zweites Beispiel nehme ich braunes Kupferoxyd und geschwefelten Schwefelwasserstoff-Baryt. Diese beiden Substanzen wirken sehr stark auf einander, und wenn man sie erhitzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit schnell, und sie enthält nur Baryt mit mehr oder weniger geschwefeltem schwefligsauren Salze vermengt. Das Oxyd, so lange ausgewaschen bis das Abwaschwasser durch Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird, braust mit Salzsäure auf, wegen der schwefligen Säure, die sich entwickelt. und es entsteht viel salzsaurer Baryt. Der von neuem zur Absonderung des letzteren Salzes ausgewaschene Rückstand hierauf mit

sehr schwacher Salpetersalzsäure behandelt, läfst keinen andern Rückstand als Schwefel, der sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit setzt.

Man sieht hieraus, dafs das Manganoxyd und das Kupferoxyd, obgleich sie im allgemeinen dasselbe Resultat geben, doch auf eine besondere Weise wirkten, indem sich kein Schwefelmangan, wohl aber Schwefelkupfer bildete; indessen diefs rührt daher, dafs das Manganoxyd, indem es nur bis zum Minimum der Oxydation herabgebracht worden, in diesem Zustande sehr wenig Verwandtschaft zum Schwefel hat.

Ich führe keine andern Versuche dieser Art an, ich beschränke mich blofs darauf, dasjenige kurz auseinander zu setzen, was Statt findet, wenn man eine Schwefelverbindung im Wasser auflöst.

Ich bereitete Schwefelbaryt und Schwefelkali in einer gelinden Hitze. Das erstere im Wasser aufgelöst, hinterliefs einen Rückstand, der, nachdem er ausgewaschen worden, sich unter Entwicklung vieler schwefligen Säure in Salzsäure vollkommen auflöste. Die Auflösung des Schwefelkali, in welche ich salzsauren Baryt brachte, gab nur einen geringen Niederschlag, der sich in Salzsäure vollkommen auflöste. Die Mischung wurde erhitzt und während des Abkühlens setzten sich an den Wänden des Gefäfses viele kleine Krystalle von geschwefeltem schwefligsauren Baryt ab.

Ich habe noch bemerkt, dafs die geschwefelten schwefligsauren Salze an der Luft sich nicht verändern, und dafs ein neutrales schwefligsaures Salz vielen Schwefel auflösen kann, ohne sauer oder alkalisch zu werden.

Ueber das Kyanometer.

Vom

Forstsecretär GOEBEL zu Coburg.

Herr *de Saussure* wurde bei seinen Untersuchungen über die Atmosphäre auf die an verschiedenen Orten zugleich und an einem und demselben Orte zu verschiedenen Zeiten Statt findenden Verschiedenheiten der Nüancen des Himmelblaus aufmerksam, und verfiel — meines Wissens — zuerst auf den Gedanken, daſs man bei meteorologischen Beobachtungen auf diese Verschiedenheiten mit Rücksicht nehmen müsse, weil sie ohne Zweifel mit dem jedesmaligen Zustande der Luft in Beziehung ständen.

Dieſs gab ihm den Anlaſs zur Erfindung des unter dem Namen *Kyanometer* bekannten Werkzeugs.

Dieses Werkzeug ist's, worüber ich die folgenden Bemerkungen wage, welche ich den Kennern mit der Bitte um eine schonende Beurtheilung auf gegenwärtigen Blättern zur Prüfung übergebe.

Das Kyanometer hat — soweit wenigstens meine Kenntniſs davon reicht — später keine wesentlichen Aenderungen erlitten, sondern ist in seiner

ursprünglichen Einrichtung von den neuern Naturkündigern beibehalten worden. Ob ich gleich voraussetzen darf, daſs dem Leser diese Einrichtung bekannt sey, so muſs ich ihn doch, damit ich in der Folge desto verständlicher werden möge, um die Erlaubniſs bitten, sie hier kürzlich auseinander zu setzen. Ich folge dabei wörtlich dem physikalischen Wörterbuche des Hrn. Professors *Fischer* (Art. Kyanometer. Seite 201 u. f.).

„Herr *de Saussure* nahm (nämlich, um die Entfernung zu bestimmen, in welcher man zwei verschiedene Farbennüancen nicht mehr unterscheiden kann) „einen schwarzen Kreis von $1\frac{3}{4}$ Linien Durch- „messer zum Maaſsstabe an. Die Null der Scale in „der Stufenfolge der Farben, oder die gänzliche Ab- „wesenheit der blauen Farbe, zeigt er durch einen „Streifen von weiſsem Papier an; das schwächste „Blau, oder Nro. 1., ist ein Papierstreifen, welcher „sehr schwach mit einem blassen Blau gefärbt ist, „so daſs man dasselbe in einer Distanz, in welcher „der schwarze Kreis nicht mehr bemerkt wird, vom „Weiſs nicht mehr unterscheiden kann, daſs aber „der Augenblick noch bemerkbar ist, wenn man sich „wieder nähert, oder den Kreis wieder zu sehen „anfängt. Auf eben diese Weise ist die Nüance „Nro. 2. durch Vergleichung mit Nro. 1. und Nro. 3. „durch Vergleichung mit Nro. 2. u. s. w. bestimmt „worden. So gehet es vom hellen zum dunklern „stufenweise fort bis zum dunkelsten Blau, welches „Berlinerblau von der besten Beschaffenheit fein ge- „rieben und mit Gummiwasser angemacht geben „kann. Um nun den andern Endpunkt der Scale „zu erhalten, mischte er Beinschwarz mit dem Blau

„in immer stärkern Quantitäten und ging bis zum „ganz reinen Schwarz fort etc."

„Von allen diesen mit den verschiedenen Nüan- „cen von Blau gefärbten Papieren werden gleich „grofse Stücken vom Schwächsten bis zum Dunkel- „sten auf dem Rande einer Scheibe von weifser „Pappe herumgeklebt. Diese Pappe ist eben das „*Kyanometer.*"

Hiernach mufs also, wenn correspondirende Beobachtungen angestellt werden sollen, jeder Beobachter ein eignes nach der individuellen Beschaffenheit seiner Augen verfertigtes Kyanometer gebrauchen; denn die Farbenabstufungen der Scale sind nach der Kurzsichtigkeit oder Weitsichtigkeit des Auges bestimmt *). Da sich nun aber, wie man die Erfahrung täglich machen kann, von Zeit zu Zeit und oft schnell die Beschaffenheit des Auges ändert: so werden die Beobachter eben so oft, als sie eine Aenderung ihres Gesichtes wahrnehmen, ihre Kyanometer als unbrauchbar auf die Seite legen und mit neuen ersetzen müssen.

Nächstdem trägt ein anderer Umstand nicht wenig dazu bei, die Brauchbarkeit der erwähnten Kyanometer auf eine nur sehr kurze Dauer zu beschränken. Alle Wasserfarben nämlich, welche den Einwirkungen des Lichts und der atmosphärischen Luft oft und anhaltend ausgesetzt sind, verändern sich bald weniger oder mehr. (Sie verschiefsen.) Diefs thun auch, wiewohl langsamer, die Oelfarben.

*) Diefs möchte wohl nicht richtig seyn. Die Ursache, warum uns eine Farbe dunkler oder heller erscheint, als eine andere, liegt ohne Zweifel in der Beschaffenheit der Farbe selbst, nicht in unserm Auge.

Diese Veränderungen erleiden aber am meisten die gemischten Farben, oder, um mich den chemischen Begriffen gemäfs auszudrücken, die Farben gemengter Pigmente, und unter diesen wieder, und zwar nach Maafsgabe des Versetzungsverhältnisses, besonders diejenigen, welche mit Bleiweifs versetzt sind. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar mit in den chemischen Kraftäusserungen der verschiedenartigen Gemengtheile solcher versetzter Pigmente. Läge aber der Grund davon auch nicht so offen da: so wäre es hier schon genug, sich auf die Erfahrung berufen zu können.

Uebrigens hängt das stärkere und schwächere, langsamere und schnellere Verschiefsen der Farben unter andern noch von der Güte der Pigmente, von ihrer Behandlung bei der Zubereitung, von der besondern Beschaffenheit des Papiers, worauf sie getragen sind, von der mehr oder mindern Sorgfalt bei der Aufbewahrung des gefärbten Papiers u. s. w. ab. Da man nun nicht wohl annehmen darf, dafs zwei an verschiedenen Orten verfertigte Kyanometer in Rücksicht auf Farben, Mischung, Papier etc. einander ganz gleich sind, mit gleicher Vorsicht und Sorgfalt aufbewahrt werden: so läfst sich der Schlufs leicht ziehen, dafs sie in kurzem ihre Tauglichkeit zu *genauen* correspondirenden Beobachtungen werden verloren haben.

Ferner ist es nicht möglich, mit Weifs, Berlinerblau und Beinschwarz allen — um mich der Kunstsprache zu bedienen — *Tönen* des reinen Himmelblaus zu entsprechen. In der Kunstsprache versteht man unter *Farbenton* bekanntlich nicht sowohl den Grad der Dunkelheit oder Helligkeit einer Far-

be als vielmehr die besondere Art und Gattung einer Farbe.

Sollten diese Bemerkungen gegen das *de Saussuresche* Kyanometer von keiner Erheblichkeit seyn: so dürfte doch vielleicht die folgende einige Rücksicht verdienen.

Das Blau auf der *de Saussureschen* Scale ist die Farbe eines trocknen, erdartigen und undurchsichtigen Pigments; es ist trocken, matt und todt. Das Blau des Himmels ist dagegen klar, durchsichtig, voll Glanz und Licht, und — wenn mir der Ausdruck erlaubt ist — gleichsam lebendig. Beide Farben, die des Kyanometers und die des unbewölkten Himmels sind also wesentlich verschieden, sie sind ganz ungleichartig; deſswegen kann auch keine Vergleichung unter ihnen, keine Gleichstellung ihrer verschiedenen Nüancen Statt finden.

Wendet Jemand mir dagegen ein, daſs doch in den Gemählden groſser Meister der Himmel oft bis zur Ueberraschung täuschend gefunden werde: so erwiedere ich darauf, daſs im Gemählde immer nur Farben einerlei Art (Farben der Pigmente) zur Vergleichung kommen, und daſs diese Täuschung nur in der Harmonie des *gemahlten* Himmels mit der Beleuchtung und den Farben der übrigen *gemahlten* Gegenstände des Bildes ihren Grund habe. Wer dieſs läugnet, den kann eine unmittelbare Vergleichung des Himmels auf dem Bilde mit dem Himmel in der Natur überführen.

Bei weitem schöner, als die Farben trockener Pigmente sind die ihrer klaren Auflösungen im Wasser, Weingeist oder einer andern Flüssigkeit. Davon kann man sich durch Versuche leicht überzeu-

gen. Das in den Kunsthandlungen unter dem Namen *blauer Carmin* *) verkäufliche Pigment giebt mit destillirtem Wasser eine blaue Auflösung, welche vorzüglich klar und schön ist und die Eigenschaft besitzt, durch Zusatz von Wasser oder Pigment alle beliebige Schattierungen anzunehmen.

Die Farbe dieser Auflösung kömmt dem Himmelblau an Schönheit zwar nicht gleich, doch erlaubt ihre Reinheit und Durchsichtigkeit weit eher eine Vergleichung mit dem Himmelblau als jede andere Farbe eines trocknen Pigments.

Bereitete man sich eine Anzahl solcher Auflösungen, in welchen der Zusatz des Wassers zu einer immer gleichen Menge blauen Carmins in einer steigenden arithmetischen Progression von beliebiger Differenz zunimmt, so, daſs man eine Reihe von Schattierungen erhielte, die von der möglich tiefsten Dunkelheit bis zu der höchsten Blässe, welche das Carmin gestattet, fortläuft, füllte dann diese Auflösungen in gläserne an ihrem untern Ende zugeschmolzene Röhren von gleicher Weite, welche man dann nach der Ordnung neben einander aufhing und mit Ziffern bezeichnete, so hätte man ebenfalls ein Kyanometer. Daſs die Glasröhren nicht nur, wie schon erwähnt worden, von gleichen Durchmessern, sondern auch von gleicher Glasdicke, gleicher Reinheit, Durchsichtigkeit und

*) Unter *blauen Carmin* versteht man bekanntlich den Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien in der schwefelsauren Auflösung des Indigs bewirken. Die Bereitung eines *schönen* blauen Carmins erfordert aber besondere Kunstgriffe.

möglichster Farbenlosigkeit seyn müßsten, bedarf keiner Erinnerung.

Wenn man einen hohlen, mit einer klaren farbigen Flüssigkeit angefüllten Glascylinder gegen das Licht und zugleich so vor das Auge hält, daſs die Gesichtslinie die Achse desselben senkrecht trifft: so erscheint die Farbe der Flüssigkeit in einem schmalen, der Achse des Cylinders folgenden Streifen am wenigsten verändert. Dieser Streifen ist um so schmaler, wenn der Durchmesser des Cylinders klein und die Glasdicke desselben in Vergleich mit dem Durchmesser stark ist: Ferner,

Farben lassen sich desto schwerer vergleichen, wenn die Flächen, welche sie einnehmen, in einem zu groſsen Verhältnisse gegeneinander stehen. Deſswegen dürfte der Durchmesser der zu dem Kyanometer bestimmten Glasröhren nicht füglich unter 0,5 Zoll, die Länge derselben nicht unter 3 bis 4 Zollen und die Glasdicke nicht über 0,5 Linien seyn.

Das Zuschmelzen dieser Röhren an ihrem obern Ende würde die darin enthaltenen Flüssigkeiten nicht allein vor dem Verdünsten, sondern auch — den Einfluſs des Lichtes während der Beobachtungen allein ausgenommen — vor allen andern fremden Einwirkungen auf das vollkommenste sichern; denn von der wenigen in jeder Glasröhre zurückbleibenden, beim Zuschmelzen derselben überdieſs noch sehr verdünnten Luft wird man schwerlich etwas zu besorgen haben.

Zwei oder mehrere Kyanometer dieser Art, davon einzelne (sämmtlich unter sich gleiche) Röhren mit einer und derselben für jede Nüance bereiteten Carminauflösung gefüllt worden, müſsten an allen

Orten und unter allen Umständen einander gleich bleiben, wenn man nur so lange, als man durch die Erfahrung noch nicht zur Gewifsheit gekommen wäre, dafs das Licht keinen Einflufs auf die verschlossenen Auflösungen äufsere, die einzige Vorsicht beobachtete, die Glasröhren nach jedesmaligem Gebrauche sogleich wieder vor dem Lichte zu verwahren.

Das Gesetz, wornach die Farbennüancen des so eben beschriebenen Kyanometers, den ich in der Folge, um der Kürze willen, Röhrenkyanometer nennen will, auf einander folgen, läfst sich leicht bestimmen. Es ist zwar nicht das ganz einfache der arithmetischen Progression, wornach zur Auflösung einer gegebenen Nüance reines Wasser gegossen werden mufs, um die nächstfolgende Nüance zu erhalten, sondern es ist ein zusammengesetztes Gesetz aus dem der erwähnten arithmetischen Progression und dem der stufenweise zunehmenden Wirksamkeit des bei dem Durchgang durch die farbige Flüssigkeit geschwächten Lichtes. Diefs letztere Gesetz, nämlich das der zunehmenden Wirksamkeit des Lichtes ist aber wieder ganz einfach, weil es offenbar nach dem Verhältnisse der Wassermenge zur Menge des Pigments in der Auflösung sich richtet.

Die Schwächung des Lichtes bei seinem Durchgange durchs Glas kann wegen der vorausgesetzten unbedeutenden Glasdicke als unmerklich vernachlässiget werden.

Dieses ohne Schwierigkeit auszumittelnde Gesetz der Farbenstufenfolge, und die eben nachgewiesene Unveränderlichkeit sind Eigenschaften, welche das Röhrenkyanometer vorzüglich zu correspondirenden

Beobachtungen geschickt machen, und zugleich Vorzüge; welche das *de Saussuresche* Kyanometer, meines Erachtens, entbehrt.

Inzwischen bin ich weit von dem Gedanken entfernt, dieser Vorschlag sey überhaupt leicht ausführbar und ein darnach verfertigtes Kyanometer entspreche allen Forderungen, die an ein solches Werkzeug gemacht werken können. Im Gegentheil weiſs ich recht wohl, daſs es z. B. keine geringe Schwierigkeit seyn wird, Glasröhren von gleichen Durchmessern, gleicher Glasdicke und was die Hauptsache ist, von durchgehends gleicher Beschaffenheit des Glases in hinlänglicher Menge herbei zu schaffen.

Ferner: So wenig durch Mischungen aus Weiſs, Blau und Schwarz alle mögliche blaue Farbentöne des Himmels nachgeahmt werden können, eben so wenig möchte es möglich seyn, sie durch verschiedene Grade der Verdünnung eines aufgelösten einfachen Pigments hervorzubringen.

Ein Hauptmangel des Röhrenkyanometers ist aber der, daſs es keinen Punct hat, der übereinstimmend mit der Natur in dieser einen Zustand anzeigt, welcher, so oft er auch Statt findet, immer unverändert derselbe ist.

Da dieser Vorwurf aber meines Erachtens alle Kyanometer trifft: so will ich das, was ich über diesen Punct sagen zu können glaube, bis zum Schlusse dieses Aufsatzes versparen, und erst noch eine Idee zu einer andern Einrichtung dieses Werkzeugs mittheilen.

Wenn man eine farbige klare Flüssigkeit in ein gläsernes Gefäſs von ungleicher Weite schüttet: so erscheint sie bekanntlich (gleiche Glasdicke vor-

ausgesetzt) an den Stellen, wo das Glas enger ist, blasser, als da, wo es weiter ist. Man könnte hierauf die Einrichtung eines prismatischen Kyanometers gründen.

Jedoch sollen die einzelnen unterscheidbaren Farbennüancen am prismatischen Kyanometer nicht zu nahe auf einander folgen (was die Beobachtungen sehr erschweren, vielleicht ganz unmöglich machen würde), so darf die hintere Glastafel unter keinem Winkel, der weniger als 45° beträgt, gegen den Boden des Gefäſses geneigt seyn, und da zugleich das Gefäſs am Boden eine bedeutende Tiefe haben muſs, damit die eingeschlossene Flüssigkeit in sehr dunkeln Schattierungen erscheinen könne: so folgt, daſs das Werkzeug eine unbequeme Gröſse und Last erhalten werde, wenn es seinem Hauptzwecke entsprechen soll. Auf Reisen könnte es also nicht wohl gebraucht werden, theils wegen dieser Gröſse und Schwere, theils wegen seiner Zerbrechlichkeit, dahingegen Röhren, da sie nicht nur schon an sich mehr Festigkeit haben, sondern auch sehr sicher gepackt werden können, überall mitgenommen werden können.

Das prismatische Kyanometer wird auch niemals einen solchen Umfang haben können, als das Röhrenkyanometer, wenn es nicht übermäſsig groſs seyn, oder wenn die hintere Glastafel keine unzweckmäſsige Neigung gegen den Boden des Gefäſses haben soll. (Ich nehme hier das Wort *Umfang* in einem ähnlichen Sinne, wie es von musikalischen Instrumenten gebraucht zu werden pflegt.) Der Grund davon ist offenbar. Denn soll das Kyanometer die tiefsten Farbentöne zeigen, so muſs die darinnen befindliche Flüssigkeit schon für sich allein einen tiefen Ton

haben, dann können aber die höchsten Farbentöne nicht blaſs genug werden, und umgekehrt.

Auch lieſse sich ein prismatisches Kyanometer nicht so gut handhaben, wie das Röhrenkyanometer, und könnten Beobachtungen im Zenith und in der Nähe desselben nicht so bequem damit angestellt werden, als mit diesem.

Ich komme nunmehr darauf, von jenen festen Puncten der Scale zu sprechen, von welchen das Zählen der Grade anfangen soll. Oben äuſserte ich die Vermuthung, daſs es keine festen Puncte gebe, die für das Kyanometer, von welcher Einrichtung es auch seyn möge, das seyen, was der Eispunct und der Siedpunct für das Thermometer ist.

Meine Vermuthung stützt sich auf folgende Sätze und Erfahrungen.

Die tiefste Dunkelheit und die höchste Blässe des blauen Himmels hat noch Niemand gesehen, und wenn sie auch Jemand gesehen hätte, so hätte es ihm doch an einem Mittel gefehlt, sich zu versichern, daſs diese Dunkelheit oder diese Blässe die äuſserst mögliche sey. Aus den zeitherigen Beobachtungen weiſs man, daſs die scheinbare Farbe des blauen Himmels sehr von dem Beobachtungsorte abhänge. Auf Bergen erscheint der Himmel dunkeler als in Thälern In Ländern zwischen den Wendekreisen und in der Nähe derselben dunkler als an den Polen; unter gleichen geographischen Breiten auf dem Lande dunkeler als auf der See. Auſserdem kömmt es noch auf Tageszeiten und Jahreszeiten und gewiſs noch auf mehrere uns zur Zeit noch ganz unbekannte Umstände an, wenn der Himmel diese oder jene Farbe zeigen soll. Wahrscheinlich

giebt es überhaupt gar keine Grenze, innerhalb welcher das Blau des Himmels uns erscheinen müsse.

Gesetzt aber, es gebe eine solche Grenze, und noch mehr, wir hätten sie gefunden: so würde sie doch jeder, welcher sie beobachtete, auf seiner Scale anders bestimmen.

Denn so viel ist gewiſs, daſs nicht nur eine und dieselbe Farbe jedem Auge nach seiner individuellen Beschaffenheit anders erscheint, sondern auch, daſs der Farbensinn *), oder das Vermögen, Farben zu unterscheiden, eben so verschieden ist, als die Sehekraft. Mit der Schärfe des Gesichtes steht er nicht immer in einem bestimmten Verhältnisse. Es *kann* zwar ein sehr feiner Farbensinn mit einem sehr scharfen Gesichte bei einem Individuum zugleich vorhanden seyn, doch *muſs* dieſs der Fall nicht bei allen Individuen seyn, welche ein scharfes Gesicht besitzen. Es hat mit dem Auge dieselbe Bewandtniſs, wie mit dem Ohre. Es kann Jemand ein sehr leises Ohr besitzen, und doch z. B. nicht im Stande seyn, über die Stimmung eines musikalischen Instruments ein richtiges Urtheil zu fällen, während ein Anderer mit einem minder leisen Gehör die kleinsten Veränderungen der Töne wahrnimmt. Eben so giebt es Personen, welche die entlegensten Gegenstände mit der gröſsten Bestimmtheit und Schärfe erkennen, aber nicht vermögend sind, ähnliche Farben naher Gegenstände genau zu unterscheiden, während das schwächere Auge eines Andern auf die weiteste Strecke, die es erreichen kann,

*) Der Farbensinn möchte in Beziehung auf das Auge ungefähr das seyn, was das musikalische Gehör für das Ohr ist.

alle, selbst die geringsten Farbenunterschiede bemerkt. Es hat bekanntlich sogar Personen gegeben, welche zwar recht gut sehen, aber durchaus keine Farbe bemerken konnten.

Oben sagte ich, eine und dieselbe Farbe werde von jedem Auge nach seiner individuellen Beschaffenheit anders gesehen. Zur Bestätigung dieser Worte möchte vielleicht folgendes dienen: Man hat die Bemerkung gemacht, dafs wenn ein und dasselbe Gemählde von zwei Mahlern copirt wird, die Copie desjenigen Mahlers, der ein dunkleres Auge als der andere hat, *in der Regel* auch in Farben und Schattierung dunkler gehalten ausfällt, als die Copie des andern Mahlers. Dafs also eine und dieselbe Farbe nach den Verschiedenheiten der Augen verschieden wahrgenommen werde, ist wohl keinem Zweifel unterworfen; über das Maafs dieser Verschiedenheit möchten wir aber schwerlich je ins Reine kommen, weil alles, was jeder davon urtheilen wird, blofs auf individuelle Empfindungen sich gründet.

Verhält sich nun die Sache wirklich so, wie ich bisher zu zeigen gesucht habe, so dürften wir keine Hoffnung haben, auf den Scalen unserer Kyanometer unveränderliche, von der Natur selbst bestimmte Puncte zu erhalten, von welchen aus die Intensität des Himmelblaus zu bestimmen wäre. Es bleibt uns daher, wenigstens vor der Hand, nichts übrig, als diese Puncte willkührlich anzunehmen, doch so, dafs sie immer noch von der Natur erreichbar wären. Diese Bestimmung liegt schon im Begriff und in der Natur der Grenze. Herr *de Saussure* wählte zu seinen Grenzpuncten Schwarz und Weifs, wie mich dünkt, nicht ganz glücklich; denn ganz *weifs* möchte der Himmel wohl nie seyn, und *schwarz* d. h. *ganz lichtlos* ist er zuverlässig niemals, selbst nicht in der längsten Nacht am Pole.

Ein Gemisch von 1 Theil blauen Carmin und 20 Theilen reinen destillirten Wasser (nach dem Ge-

wichte) zeigt in einer reinen farbenlosen Glasröhre von ungefähr 0,4 Zoll Durchmesser und 0,4 Lin. Glasdicke eine blaue Farbe von einer Dunkelheit, welche vom Himmelblau vielleicht bisweilen erreicht, aber selten oder gar niemals übertroffen werden möchte. Die Farbe dieser Tinte könnte man als den ersten Grad annehmen. Setzt man zu dieser Auflösung nach und nach die doppelte, dreifache u. s. w. Quantität Wasser, so erhält man eine Reihe von Tinten, deren Farben immer blasser werden. Ungefähr die 60ste erscheint, ungeachtet aller Blafsheit, gegen das Licht gehalten immer noch bemerkbar blau. Die Farbe dieser Tinte könnte als der letzte Grad gelten. Die zwischen diesem und dem ersten Grade liegenden Grade ergeben sich nach dem Zusatze von Wasser. Zwei oder mehrere Röhrenkyanometer, deren Carminauflösungen nach den obigen Verhältnissen bereitet sind, werden, wenn sie an verschiedenen Orten verfertiget wurden, *sehr nahe* übereinstimmen. Ich sage nur, *sehr nahe*, denn es kommt begreiflich hierbei mit auf die Güte des angewendeten Carmins an.

Beobachtungen, mit diesen verschiedenen Kyanometern angestellt, würden also noch einer Reduction bedürfen, ehe sie mit einander verglichen werden könnten. Diese Reduction erfordert aber eine genaue Kenntnifs der Abweichungen, die unter den gebrauchten Kyanometern Statt finden, welche schwerlich anders, als durch eine unmittelbare Vergleichung der Kyanometer unter einander auszumitteln seyn möchte.

Ist die Farbe des 1sten Grades am Röhrenkyanometer festgestellt, so läfst sich auf der Scale eines prismatischen Kyanometers von gewissen Dimensionen etc. durch unmittelbare Vergleichung nicht nur die Stelle für diesen 1sten Grad bestimmen, sondern auch überhaupt ausmitteln, wie die Grade des Röhrenkyanometers denen des prismatischen entsprechen. Nach dieser Untersuchung könnten also Beobachtungen, mit dem prismatischen Kyanometer angestellt, auf die Scale des Röhrenkyanometers, und Beobachtungen, mit dem Röhrenkyanometer angestellt, auf die Scale des prismatischen reducirt und

folglich überhaupt Beobachtungen, mit diesen bei den verschiedenen Kyanometern gemacht, unter einander verglichen werden. Auseinander zu setzen, wie man in diesem Falle verfahren müsse, ist der Zweck dieses Aufsatzes nicht. In das Detail des Gegenstandes habe ich nicht eingehen können, und mehrere Bemerkungen, welche das Practische betreffen, übergehen müssen. Ich wünsche nur, daſs noch folgende Platz finden mögen, weil ich sie für wesentlich halte. Bei dem Gebrauche des Kyanometers, von welcher Einrichtung er auch sey, scheint mir es sehr rathsam, sich einer Röhre zu bedienen, um dadurch nach dem Himmel zu sehen. Man erhält dadurch 1) den Vortheil, daſs der Raum des Himmels, den die Oeffnung der Röhre auf einmal zu übersehen gestattet, mit dem Farbenstreifen des Kyanometers in einem solchen Verhältnisse steht, welches der Farbenvergleichung nicht hinderlich ist. 2) Haben wir bei dem Gebrauche einer Röhre keine Vorstellung von der scheinbaren Entfernung des Himmels. Es fällt also der Einfluſs weg, den eine Vorstellung von der Entfernung des Himmels auf unser Urtheil über seine Farbe haben würde; wir werden also diese Farbe richtiger schätzen. Endlich hält auch 3) die Röhre alle Lichtstrahlen ab, die von der Seite auf unser Auge fallen und unsere Empfindung des Himmelblaus schwächen oder stören könnten.

* * *

Vielleicht finden obige Vorschläge und Bemerkungen den Beifall und die Aufmersamkeit der Kenner, und ich darf mich freuen, einen kleinen Beitrag zur Verbesserung des Kyanometers gegeben zu haben; vielleicht halten sie aber eine scharfe Prüfung nicht aus und werden verworfen; so sind sie doch etwa noch dazu nütze, einem Andern von glücklichern Fähigkeiten, gründlichern Kenntnissen und unterstützt mit bessern Hülfsmitteln, Anlaſs zu geben, über die Sache von neuem nachzudenken und den Zweck zu erreichen, den ich vor Augen hatte, aber verfehlte.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

October 1818.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	6 F.	26″ 9‴,06	10 A.	26″ 8‴,40	26″ 8‴,76
2.	10 A.	26 9, 09	8 F.	26 7, 49	26 8, 11
3.	10 A.	27 2, 02	2 F.	26 9, 50	26 10, 85
4.	3 F.	26 11, 85	5 A.	26 10, 17	26 11, 02
5.	10 F.	26 9, 80	10 A.	26 9, 59	26 10, 32
6.	5 F.	26 9, 52	12 Mitt.	26 7, 75	26 8, 25
7.	10 F.	26 8, 65	2 F.	26 8, 26	26 8, 45
8.	8 A.	26 8, 51	5 F.	26 7, 88	26 8, 19
9.	4. 6 F.	26 8, 88	6 A.	26 7, 88	26 8, 39
10.	10 A.	26 11, 10	3 F.	26 8, 76	26 9, 63
11.	9 F.	27 0, 18	3 F.	26 11, 44	26 11, 94
12.	10 A.	27 1, 32	4 F.	26 11, 76	27 6, 48
13.	9 A.	27 2, 00	4 A.	27 1, 22	27 1, 49
14.	10 F.	27 2, 47	6 A.	27 2, 04	27 2, 28
15.	10 F. A.	27 3, 13	3. 6 F.	27 2, 55	27 2, 84
16.	10 F.	27 3, 18	3 F. 4 A.	27 2, 74	27 2, 94
17.	10 F.	27 3, 19	4 A.	27 2, 32	27 2, 79
18.	4 F.	27 1, 97	4 A.	27 1, 16	27 1, 63
19.	2 F. 10 A.	27 1, 30	4 A.	27 0, 51	27 0, 97
20.	8 A.	27 2, 59	3 F.	27 1, 54	27 2, 15
21.	4 F.	27 2, 27	8 A.	27 1, 77	27 2, 06
22.	10 A.	27 1, 83	4 A.	27 1, 15	27 1, 46
23.	11 F.	27 1, 96	5 A.	27 1, 48	27 1, 77
24.	10 A.	27 2, 84	5 F.	27 2, 21	27 2, 55
25.	10 A.	27 3, 74	4 F.	27 2, 91	27 3, 39
26.	10 A.	27 4, 10	4 A.	27 3, 64	27 3, 86
27.	10 A.	27 4, 53	6 F. 4 A.	27 3, 89	27 4, 19
28.	9. 11 F.	27 4, 45	3 A.	27 3, 98	27 4, 23
29.	10 A.	27 4, 51	3 A.	27 3, 89	27 4, 15
30.	10 F.	27 4, 53	6 A.	27 3, 48	27 4, 07
31.	10 F.	27 3, 00	10 A.	27 1, 78	27 2, 47
Im ganz. Mon.	den 30ten F.	27 4, 55	den 2ten F.	26 7, 49	27 0, 76

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
13,5	8,7	11,25	610	717	667,6	O. 1	N. 1
10,3	8,0	9,68	579	512	553,2	NO. 1	NO. SW. 1
12,8	7,9	10,86	689	496	592,4	SW. 1	S. 1
13,7	6,5	11,17	694	429	570,3	SO. SW. 1	SW. 1
13,0	9,2	10,60	742	564	661,1	WSW. 1	SW. SO. 1
11,6	6,3	8,20	714	581	645,3	OSO. W. 1	OSO. 1
10,6	7,0	8,42	675	531	597,4	SO. 1	N. 1. 2
12,2	7,0	9,38	714	582	644,7	NO. 2	NNW. 2
13,2	8,0	10,33	694	572	625,2	NO. 1. 2	NW. SW. 1
12,7	8,5	9,87	744	578	669,1	SW. 1	NW. SW. 1
12,0	5,3	8,30	765	606	673,0	SW. SO. 1	WNW. 1
12,5	3,2	8,06	738	554	644,0	NW. SW. 1	NNW. 1
13,0	4,0	8,55	744	474	621,8	ONO. 1	NW. 1
13,3	4,9	9,06	725	540	641,6	NW. NO. 1	WNW. 1
10,2	5,0	7,91	683	492	596,4	NO. SO. 1	SO. NW. 1
12,7	6,9	9,54	752	565	640,5	OSO. 1	NW. 1
11,8	3,0	7,41	763	540	668,6	NW. NO. 1. 2	N. 1. 2
10,1	2,8	6,05	802	652	736,6	ONO. 2	N. 1. 2
6,0	1,0	3,11	770	660	725,5	NO. 2	N. 1
5,2	—0,2	3,04	736	625	687,0	NNO. 1	NO. 1
8,2	3,5	5,86	752	631	678,7	O. 1	NO. NW. 1
9,0	2,2	4,96	753	641	684,9	NO. 2	NO. 2
5,7	2,0	3,44	715	605	659,6	NO. 1	NO. 1. 2
7,4	0,5	3,88	734	586	656,0	NO. SO. 1	N. NW. 1
4,4	0,3	2,22	585	496	550,7	NW. SO. 1	OSO. 1
2,5	—0,2	1,49	551	451	485,1	OSO. 1	OSO. 1
2,1	1,0	1,60	607	452	526,3	OSO. 1	SO. 1
1,6	0,3	0,87	534	460	482,1	OSO. 1	OSO. 1
2,7	0,0	1,32	497	417	451,6	OSO. 1	OSO. 1
7,6	2,8	5,31	630	593	519,1	OSO. 1	NW. 1
8,3	2,0	5,19	720	500	614,8	OSO. 1	SO. SW. 1
13,7	—0,2	6,67	802	393	618,41	—	—

Monatstag.	Witterung. Vormittags.	Nachmittags.	Nachts.
1.	Regen. Trüb.	Trüb.	Trüb. Verm.
2.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.
3.	Trüb.	Trüb. Regen.	Heit. Nebel. Tr.
4.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb. Regen.
5.	Trüb. Regen.	Trüb. Schön.	Heiter. Verm.
6.	Trüb. Reg. Wind.	Trüb. Regen.	Heiter. Tr. Reg.
7.	Trüb. Regen.	Trüb. Verm.	Verm. Trüb.
8.	Trüb. Wind.	Verm. Wind.	Schön. Wind.
9.	Trüb.	Schön. Wind.	Trüb. Verm.
10.	Trüb.	Verm. Trüb.	Trüb. Schön.
11.	Schön. Heiter.	Schön.	Heiter.
12.	Heiter.	Heiter.	Heiter. Nebel.
13.	Trüb. Nebel.	Heiter.	Heiter.
14.	Neblicht. Schön.	Schön.	Heiter. Nebel.
15.	Nebel. Trüb.	Trüb.	Schön. Trüb.
16.	Trüb.	Schön.	Heiter.
17.	Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter. Wind.
18.	Heiter. Wind.	Heiter. Wind.	Heiter. Wind.
19.	Heiter. Wind.	Schön. Tr. Wind.	Heiter.
20.	Vermischt.	Verm. Schön.	Trüb.
21.	Trüb.	Trüb.	Heiter.
22.	Heiter.	Heiter.	Heiter. Trüb.
23.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.
24.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
25.	Heiter. Nebel.	Trüb.	Trüb. Nebel.
26.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb. Nebel.
27.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb.
28.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.
29.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.
30.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb.
31.	Trüb.	Verm. Heiter.	Trüb. Heiter.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitere Tage
Schöne Tage
Vermischte Tage
Trübe Tage
Tage mit Wind
Tage mit Sturm
Tage mit Nebel
Tage mit Regen
Tage mit Reif
Heitere Nächte
Schöne Nächte
Vermischte Nächte
Trübe Nächte
Nächte mit Wind
Nächte mit Sturm
Nächte mit Nebel
Nächte mit Regen
Betrag des Reg
10,7 Lin.
Betrag der Ausdü
stung 44,8 Lin.
Herrschende Win
O., NO., SO.
Zahl der Beobac
tungen 320.

Ueber neue Verbindungen zwischen Sauerstoff und verschiedenen Säuren,

beobachtet

von

L. J. THENARD.

Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Phys. T. VIII. S. 306. von *G. Osann*, Mitgliede der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen *).

Ich habe bei der Behandlung des Hyperoxyds des Baryums mit Säuren neue Verbindungen kennen gelernt, welche größtentheils sehr merkwürdig und der Aufmerksamkeit der Chemiker werth sind.

Die erste, welche ich bemerkte, war eine Verbindung der Salpetersäure mit Sauerstoff. Wenn man das Hyperoxyd des Baryums, das man durch Sättigung des Baryts mit Sauerstoff erhält, anfeuchtet, so löst es sich auf, zerfällt in Staub und erhitzt sich kaum. Rührt man es in diesem Zustand in das 7 oder 8fache des Gewichts Wasser und gießt nach und nach schwache Salpetersäure zu, so wird es leicht durch Schütteln von derselben aufgenommen, und man bekommt auf diese Art, ohne daß Gas entweicht, eine neutrale Auflösung ohne Wirkung auf Lackmus und Curcuma. Schüttet man zu dieser Flüssigkeit eine schickliche Menge

*) d. v. H.

Schwefelsäure, so erfolgt ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, und die filtrirte und abgegossene Flüssigkeit enthält nun oxydirte Salpetersäure.

Diese Säure ist flüssig und farbenlos; sie röthet Lackmus stark und gleicht in allen physischen Eigenschaften der Salpetersäure.

Der Wirkung des Feuers ausgesetzt läfst sie Sauerstoff entweichen, während jedoch die vollkommene Zersetzung blofs dadurch erfolgt, dafs man sie einige Zeit im Kochen erhält. Es folgt hieraus, wie schwer es wohl halten möchte sie ohne Zersetzung durch Wärme zu concentriren. Das einzige Mittel das mir gelang besteht darin: man setze sie in einer Schale, neben einer andern mit Kalk gefüllten, unter den Recipienten einer Luftpumpe, und entleere diesen ohngefähr bis zu 10 oder [illegible] Centimeter. Ich erhielt dadurch eine so concentrirte Säure; dafs sie bei der Destillation das Eilffache ihres Volums Sauerstoff gab, während sie vorher höchstens das 1½fache des Volums gab.

Sie verbindet sich leicht mit Baryt, Kali, Natron, Ammoniak und sättigt diese; aber ich zweifle, dafs man je diese Salzauflösungen zur Krystallisation bringen wird. Ein wenig erwärmt zersetzen sie sich und entladen sich des Sauerstoffs; sie zersetzen sich auch, wenigstens thut diefs der oxydirt salpetersaure Baryt durch die blofse Ausdünstung; die Zersetzung erfolgt im Augenblick der Krystallisation. Selbst im luftleeren Raume zersetzen sie sich, welche letzte Eigenschaft sie gemein haben mit den Auflösungen der gesättigten kohlensauren Verbindungen, welche, so bald der Luftdruck bis

auf einige Millimeter herabgebracht ist, in ein starkes Kochen gerathen und in den Zustand der halbkohlensauren Verbindungen übergehen. Die oxydirt salpetersauren Salze verändern nicht den Zustand der Sättigung bei dem Uebergange zu salpetersauren.

Man sieht hieraus, daſs, wenn sich die oxydirte Salpetersäure mit den salzfähigen Basen verbindet, sie anstatt zu einer festeren Verbindung zu werden, im Gegentheil ihren Sauerstoff leichter entweichen läſst. Das geht so weit, daſs wenn man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von oxydirt salpetersaurem Kali eine starke Kalilauge gieſst, ein ziemlich heftiges Aufbrausen entsteht durch Entweichung des Sauerstoffs; das Kali wirkt hier ohne Zweifel auf das eigentliche salpetersaure Salz. Also verhalten sich die Basen im Bezug auf diese Säure ohngefähr so, wie die gewöhnlichen Säuren zu gewissen Hyperoxyden, wie die Schwefelsäure zu dem schwarzen Manganoxyd.

Ich unterlieſs nicht die oxydirte Salpetersäure in Berührung mit Metallen zu bringen; auf Gold bemerkte ich keine Einwirkung, aber die Metalle, welche die Salpetersäure fähig ist aufzulösen, löst sie sehr gut auf; im Allgemeinen erfolgt dieſs ohne Gasentbindung und Wärme. Indeſs geschieht es doch zuweilen, daſs sich zuerst ein wenig Sauerstoff entbindet, nämlich wenn die Einwirkung sehr stark ist, wie solches bei Zink und sehr starker Säure, die beinahe das Funfzehnfache ihres Volumens Oxygen enthielt, der Fall war.

Eine von den Hauptfragen die zu lösen sind, war nun, zu bestimmen, wie viel Sauerstoff die

oxydirte Salpetersäure enthalte. Ich fing daher an das Deutoxyd des Baryums zu analysiren. Ich erhitzte zu diesem Behuf eine gewisse Menge Baryt mit einer reichen Menge Oxygen in einer kleinen gebogenen Glocke über Quecksilber; diese Base absorbirte, um in den Zustand des Hyperoxyds überzugehen, beinahe eben so viel Sauerstoff, als sie schon enthielt. Nun, da ich mich überzeugt hatte, dafs der reine Baryt aus dem salpetersauren gewonnen immer etwas Hyperoxyd schon enthalte, so schlofs ich, dafs in dem Deutoxyd die Menge des Sauerstoffs die doppelte von der in dem Protoxyd sey. Es ist aber in den neutralen salpetersauren Salzen die Menge des Sauerstoffs in der Säure zu der Menge des Sauerstoffs in dem Oxyd wie 5 zu 1; folglich in den neutralen oxydirt salpetersauren Salzen das Verhältnifs beider Mengen wie 6 zu 1, und demnach wird in der oxygenirten Salpetersäure der Stickstoff zum Sauerstoff wie 1 zu 3 dem Volumen nach sich verhalten. Ich spreche hier unter Voraussetzung, dafs die Säure rein, d. h. dafs sie kein Gemenge von Salpetersäure und oxygenirter Salpetersäure sey.

Die Phosphor-, Arsenik- und wahrscheinlich auch die Borax-Säure sind fähig, wie die Salpetersäure noch mehr Sauerstoff aufzunehmen; sie halten ihn um vieles fester; und dasselbe wird von den oxydirt arseniksauren und oxydirt phosphorsauren Salzen gelten, wenn man, wie ich hoffe, diese Salze im festen Zustand wird erhalten können.

Noch habe ich nicht die Schwefelsäure oxydiren können; alle meine Versuche, welche ich zu diesem Endzweck anstellte, blieben unbefriedigend.

Besser gelang es mir mit der Essigsäure. Diese Säure löst das Deutoxyd des Baryums beinahe mit derselben Leichtigkeit wie die Salpetersäure auf, es entsteht kein Aufbrausen und man erhält auf die vorbeschriebene Weise eine Säure, welche, mit Kali gesättigt und erwärmt, eine große Menge Oxygen ausgiebt. Zugleich entwickelt sich eine nicht unbedeutende Menge Kohlensäure, woraus folgt, daſs unter dem Einfluſs der Wärme der Sauerstoff hier sich zum Theil mit dem Kohlenstoff und ohne Zweifel auch mit dem Wasserstoff der Säure verbindet.

Diese Versuche führten mich darauf die Hydrochlorinsäure auf das Deutoxyd des Baryums wirken zu lassen. Ich bekenne, daſs ich Wasser, Chlorin und hydrochlorinsauren Baryt zu bekommen erwartete; aber es verhält sich anders, ich erhielt oxygenirte Hydrochlorinsäure, welche ich durch Schwefelsäure isolirt darstellte. Dieſs war mir so auffallend, daſs ich zur Bewahrheitung der Sache die Versuche vervielfältigte. Einer von den entscheidensten ist folgender.

Ich nahm ein Stück Baryt, welches um zum Deutoxyd überzugeben 12,41 Centiliter Sauerstoffgas absorbirt hatte; ich löste es darauf in verdünnter Hydrochlorinsäure auf, und schlug allen Baryt durch Schwefelsäure nieder. Die filtrirte Flüssigkeit wurde weder von der Schwefelsäure, noch vom salpetersauren Baryt getrübt. In diesem Zustand sättigte ich sie mit Kali und lieſs sie allmählig aufkochen. Ich bekam so bis auf wenige Theile genau die ganze Menge Sauerstoffgas zurück, welche zuvor absorbirt worden war. Man füge noch hinzu

dafs die oxygenirte Hydrochlorinsäure durch Verdunsten keinen Rückstand läfst, und beobachte überdem, dafs der Baryt nach seiner Oxydation, um in den Zustand des neutralen Hydrochlorin-Salzes überzugehen, eben so viel Säure fordert, als wenn er nicht oxygenirt wäre und das daraus entstehende Hydrochlorin-Salz dem gemeinen Hydrochlorinsalze gleicht: so wird diefs alles zusammengenommen die Existenz der oxygenirten Hydrochlorinsäure nicht mehr bezweifeln lassen.

In dem concentrirtesten Zustande, worin ich sie erhielt, betrug das darin enthaltene Oxygen blofs das Vierfache ihres Volums. Sie stellt eine saure, farblose Flüssigkeit dar, fast ohne Geruch, und röthet stark die Lackmustinctur. Bis zum Kochen erhitzt, zersetzt sie sich in Sauerstoff und Hydrochlorinsäure. Mit Baryt, Kali und Ammoniak gesättigt, zersetzt sie sich viel schneller und läfst blofs Sauerstoffgas entweichen.

Sie löst das Zink ohne Brausen auf, greift das Gold nicht an bei der gewöhnlichen Temperatur, wenigstens innerhalb einiger Minuten nicht. Ihre Wirkung auf Silberoxyd ist auffallend. Die Berührung dieser beiden Körper veranlafst ein so heftiges Aufbrausen, dafs man glauben sollte, eine Säure greife eine kohlensaure Verbindung an; indem sich nämlich Wasser und Chlorinmetall bei der Einwirkung des Silberoxyds und der Hydrochlorinsäure bildet, so wird der damit verbundene Sauerstoff plötzlich frei und kehrt in den Gaszustand zurück.

Diese Eigenheit der oxygenirten Hydrochlorinsäure durch Silberoxyd zersetzt zu werden, so dafs

Sauerstoffgas frei wird, erlaubt uns andere Säuren leicht zu oxydiren. Auf diese Art ist zu hoffen, mit oxygenirter Hydrochlorinsäure und einer Auflösung von flussaurem Silber, oxygenirte Flussäure zu bekommen.

In der oxygenirten Hydrochlorinsäure finden sich der Wasserstoff und der Sauerstoff in den nöthigen Verhältnissen zur Erzeugung des Wassers.

Das sind die vorzüglichsten Resultate, welche ich bis jetzt beobachtet habe; wir lernen hieraus eine neue Classe Körper kennen, die in ihren Gattungen vielleicht zahlreich ist.

Erster Nachtrag.

Seit der Vorlesung dieser Beobachtungen habe ich mich überzeugt, dafs durch das eben angezeigte Verfahren, oxygenirte Flufssäure zu erhalten, man sich nicht allein diese Säure verschaffen kann, sondern auch oxygenirte Schwefelsäure. Es wird leicht seyn auf dieselbe Weise alle Säuren oxygenirt zu erhalten, welche dazu geeignet sind.

Die oxygenirte Flufssäure desoxydirt sich nicht bei der Kochhitze, wie diefs schnell bei der Schwefelsäure erfolgt.

Ich habe auch gefunden, dafs man die oxygenirte Salpetersäure und Hydrochlorinsäure noch mit neuen Mengen Sauerstoff überladen könne. Wahrscheinlich wird diefs auch der Fall bei den übrigen Säuren seyn. Um dieses zu bewirken, darf man blofs die oxygenirte Säure mit dem Deutoxyd des Baryums behandeln, wie ich angegeben habe. Z. B.

um die oxygenirte Hydrochlorinsäure zu überoxydiren, wird man sie mit dem Deutoxyd des Baryums sättigen, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und gieſst die Flüssigkeit ab, welche nun den Sauerstoff der beiden Antheile des Deutoxyds enthalten wird, womit sie behandelt wurde.

Es ist noch bemerkenswerth, daſs dieselbe Säure wieder oxygenirt werden kann mehreremale nach einander durch dasselbe Verfahren. Ich habe sie so 7mal oxygenirt.

Ob diese Arten der Verbindung in bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen eintreten, darüber werden anderweitige Versuche uns Aufschluſs geben.

Wie dem auch sey, wenn man Barytwasser im Ueberschuſs in oxygenirte Salpetersäure, oder Hydrochlorinsäure, oder noch besser in überoxygenirte bringt, so bildet sich ein Niederschlag von krystallisirtem Hydrate des Deutoxyds des Baryums. Es erfolgt ein sehr reichlicher Niederschlag von Blättchen, die Perlenmutterglanz haben und wenig auflöslich im Wasser sind. Sie werden zersetzt bei 10 Grad Wärme, indem sie in Sauerstoffgas und in Baryt, oder Protoxyd des Baryums, zerfallen.

Der Strontian und der Kalk können, wie der Baryt, durch oxygenirte Säuren überoxydirt werden. Das Hydrat des Deutoxyds des Strontiums gleicht sehr dem des Baryums, das des Kalks besteht aus viel zarteren Blättchen.

Vielleicht kann man durch ähnliche Mittel auch die Erden oxygeniren, oder wenigstens einige davon, und es wird wenigstens gelingen mehrere Me-

talloxyde zu überoxydiren. Ich denke zu diesem Zweck ein Uebermaafs der Base mit der Säure zusammen zu bringen, oder die Base aufzulösen in der Säure und diese mit Kali niederzuschlagen, oder auch die oxygenirt hydrochlorinsauren Salze in Berührung mit Silberoxyd zu setzen, welche sich der Hydrochlorinsäure bemächtigend die Verbindung des Oxygens mit dem Oxyd, welches überoxydirt werden soll, begünstigen wird.

Zweiter Nachtrag.

Annales de Chimie Sept. 1818. Seite 51.

Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dafs einige Säuren, namentlich die Hydrochlorin- und Salpetersäure, einer mehrfachen Oxygenirung fähig sind. Es war wichtig, die Menge des Oxygens, welche sie aufnehmen können, zu bestimmen, was ich hinsichtlich der Hydrochlorinsäure that, wie ich nun angeben will. Ich nahm flüssige Hydrochlorinsäure auf dem Puncte der Concentration, wo sie mit Baryt verbunden eine Auflösung gab, die schon durch schwache Verdunstung Krystalle dieses Hydrochlorinsalzes absetzte. Diese Säure sättigte ich mit dem Deutoxyd des Baryums, dasselbe vorher mit Wasser zu einer teigichten Masse angerieben; ich schlug darauf den Baryt aus der Flüssigkeit durch eine angemessene Menge Schwefelsäure nieder und erhielt oxygenirte Hydrochlorinsäure. Ich behandelte sie wiederum mit Deutoxyd des Baryums und Schwefelsäure, um sie von neuem zu oxygeniren, und verband sie so fünfzehnfach mit Oxygen. Man kann diese Operation 5 bis 6mal

wiederholen, ohne dafs sich Oxygengas entbindet, hauptsächlich wenn man die Hydrochlorinsäure nicht völlig sättigt und die hydrochlorinsaure Verbindung in die Schwefelsäure giefst; aber von nun an ist es schwer nicht etwas Oxygen zu verlieren, doch bleibt die gröfsere Menge dieses Gases allemal bei der Säure. Ich erhielt auf diese Art eine saure Flüssigkeit, welche das 32fache ihres Volums Oxygen, bei einer Temperatur von 20°, unter dem Luftdruck von 0m,76 (28 Zoll) und dabei nur 4½ jenes Volums an Hydrochloringas enthielt; d. h. das Volum des Oxygens verhielt sich zu dem der Hydrochlorinsäure, wie 7 : 1.

Obgleich die oxygenirte Hydrochlorinsäure, nach der oben beschriebenen Methode bereitet, eine grofse Menge Oxygen enthält, so ist sie doch noch nicht damit gesättigt; sie kann noch eine neue Menge aufnehmen. Aber damit sie sich leicht damit verbinde, mufs man ein neues Mittel anwenden. Es besteht darin, die oxygenirte Hydrochlorinsäure mit schwefelsaurem Silber in Berührung zu bringen; im Augenblicke bildet sich hier unauflösliches Chlorinsilber, während oxygenirte Schwefelsäure aufgelöst bleibt. Hat man diese durch Filtration abgeschieden, so setzt man Hydrochlorinsäure hinzu, aber weniger als die oxygenirte, deren man sich anfänglich bediente, Hydrochlorinsäure enthielt. Wird darauf in dieses Gemisch von oxygenirter Schwefelsäure und Hydrochlorinsäure nur so viel Baryt gebracht, als nöthig die Schwefelsäure zu fällen: so erhält man jene, indem auf einmal das Oxygen, welches die Schwefelsäure fahren läfst, an die Hydrochlorinsäure tritt, im Maximo der

Oxydation. Man sieht hieraus, dafs man alles Oxygen von der einen Säure zur andern übertragen kann und findet leicht, dafs, um die Schwefelsäure aufs Höchste oxydirt zu erhalten, man blofs Barytwasser in oxygenirte Schwefelsäure zu giefsen braucht, in der Art, dafs nur ein Theil der Säure gefällt wird. Alle diese Verfahrungsarten gelingen bei einiger Uebung ohne alle Schwierigkeit.

Durch Verbindung dieser beiden oben angegebenen Methoden konnte ich eine oxygenirte Hydrochlorinsäure erhalten, welche dem Umfange nach beinahe sechzehnmal mehr Oxygen als wesentliche Hydrochlorinsäure enthielt. Sie war übrigens so sehr verdünnt, dafs man von einem Maafstheile dieser sauren Flüssigkeit blofs 3,63 Maafstheile Oxygengas erhielt, bei einem Luftdrucke von 76 Centimeter (28 Zoll) und einer Temperatur von 18,5 der hunderttheiligen Scale.

Die oxygenirte Hydrochlorinsäure zeigte mir einige neue bemerkungswerthe Erscheinungen.

Frisch bereitet läfst sie gleich nach der Filtration keine Gasblasen entweichen, bald aber sieht man kleine Bläschen vom Boden des Glases in die Höhe steigen und auf der Oberfläche der Flüssigkeit zerplatzen, selbst in dem Falle, wenn die Säure nur ein einziges Mal oxygenirt worden ist. In der Vermuthung, es könne diese schwache Zersetzung von der Einwirkung des Lichtes herrühren, füllte ich ein kleines Glas beinahe ganz voll, kehrte nach Verschliefsung es um und setzte es in die Dunkelheit. Nach einigen Stunden entstand Explosion; die Säure enthielt mehr als das 3ofache Volumen Oxygen, indefs liefs dieselbe Säure, unter

den Recipienten der Luftpumpe gebracht; bloſs einen kleinen Antheil des darin enthaltenen Oxygens entweichen.

Ich war bis jetzt der Meinung, daſs das Oxygen von der Hydrochlorinsäure gänzlich bei der Siedhitze entweiche. Doch habe ich mich nun vollkommen vom Gegentheil überzeugt; denn oxygenirte Hydrochlorinsäure, eine halbe Stunde gekocht, enthielt noch Oxygen.

Durch das Silberoxyd kann man die Gegenwart des Oxygens in oxygenirter Hydrochlorinsäure, nachdem sie gekocht, noch darthun; denn kaum findet die Berührung Statt, so entbindet sich das Oxygen auf ein Mal. Dieses Oxyd bietet uns also ein Mittel dar, die Menge des Oxygens in der oxygenirten Hydrochlorinsäure mit Leichtigkeit zu bestimmen. Es sind nur wenige Minuten zur Analyse nöthig. Man nimmt eine graduirte Glasröhre, füllt sie mit Quecksilber beinahe ganz voll, bringt eine bestimmte Menge Säure hinein, gieſst Quecksilber bis zur gänzlichen Füllung nach, kehrt die Röhre unter Quecksilber um, und bringt endlich einen Ueberschuſs von Silberoxyd in die Flüssigkeit; man kann dann sogleich das Volum des enthaltenen Oxygens an der Scale ablesen *). Die Menge des Chlorins und hieraus die der Hydrochlorinsäure

*) Da ich bald darauf fand, daſs bei diesem Versuch sich auch ein Antheil Oxygen aus dem Silberoxyd entbindet, so wird es nöthig, diesen Antheil des Oxygens noch besonders in Rechnung zu bringen, damit die Analyse genau sey. (Man sehe hierüber die nachher folgenden neuen Beobachtungen.)

wird bestimmt, indem man einen Antheil Säure durch salpetersaures Silber zersetzt.

Das Entweichen des Oxygens der oxygenirten Hydrochlorinsäure geht so schnell vor sich, dafs es gefährlich seyn würde, mit einer verdünnten Säure, welche das 16 bis 30fache Volum Oxygens enthielte, zu arbeiten. Die Röhre, womit man arbeitet, möchte dabei wohl fortgeschlagen, oder zerschmettert werden. Ungemein heftig aber ist das Aufbrausen, wenn man das Ende einer mit Silberoxyd gefüllten Röhre in einige Grammen jener Säure taucht und schüttelt. Die Säure zersetzt sich sogleich, indem der Sauerstoff sich entbindet und mit Gewalt die Flüssigkeit hinwegschleudert.

Auf schwefelsaures, salpetersaures oder flufssaures Silber gegossen braust selbst höchst oxygenirte Hydrochlorinsäure nicht auf. Alles Oxygen verbindet sich mit der Säure des Salzes, während die Hydrochlorinsäure mit dem Oxyd des Silbers Wasser und eine Chlorinverbindung bildet.

Ich habe schon mehrere Versuche gemacht um zu erfahren, ob oxygenirt saure Flüssigkeiten so mehr Oxygen in sich aufnehmen können, je mehr sie wirkliche Säure enthalten, oder ob die Menge des Wasser Einflufs auf die gröfsere oder geringere Oxygenation der Säure habe. Meine Versuche erlauben noch nicht, diese Frage genügend zu beantworten.

Ich habe gleichfalls ohne entscheidenden Erfolg versucht, Thon- und Talkerde zu oxygeniren, aber gelungen ist es mir andere Oxyde zu überoxygeniren, nämlich die des Zinks, des Kupfers und des Nickels. Wollte man blofs oxygenirte Säuren den

salzigen Auflösungen dieser drei Metalle zufügen und dann die Flüssigkeit durch Kali fällen, so würde der Zweck entweder nicht, oder doch sehr unvollkommen erreicht werden. Man muss die Oxyde dieser Metalle in drei oder viermal oxygenirter Hydrochlorinsäure auflösen und dann das oxygenirte Hydrochlorinsalz durch Kali oder durch Natron zersetzen, wobei darauf zu sehen, daſs letztere nur im kleinen Ueberschusse vorhanden seyen. Noch eine Vorsicht mehr ist bei der Bereitung des Kupfer-Hyperoxyds zu beobachten. Man muſs das Deutoxyd des Kupfers in die oxygenirte Hydrochlorinsäure theilweise bringen, so daſs letztere im Ueberschuſs vorhanden ist; denn herrscht das Oxyd vor, so entbindet sich der gröſste Theil des Oxygens. In allen diesen Fällen schlägt sich das Oxyd als gelatinöse Masse im Zustande des Hydrats nieder; das des Zinks ist gelblich, das des Kupfers olivengrün, das des Nickels schmutzig dunkel apfelgrün. Die beiden ersteren lassen einen Antheil ihres Oxygens bei der gewöhnlichen Temperatur entweichen. Kocht man sie mit Wasser, so ist die Entbindung viel reichlicher, doch geben sie, vorzüglich das Zinkoxyd, nicht alles verschluckte Oxygen von sich, denn werden sie hierauf in Hydrochlorinsäure aufgelöst und die Flüssigkeit erhitzt, so erhält man eine neue Menge Gas. Auch das Nickeloxyd zersetzt sich bei der Kochhitze, und selbst noch vor derselben beginnt die Zersetzung. Mit Hydrochlorinsäure behandelt löst es sich auf, wie Zink und Kupferoxyd; desoxydirt sich übrigens durch Wärme, ohne daſs dabei Chlorin entsteht.

Es ist noch beizufügen, daſs diese verschiedenen oxygenirten Hydrate merklich wieder die Farbe der gewöhnlichen Oxyde nach dem Kochen mit Wasser annehmen. So geht das Hydrat des Zinks aus dem Gelben ins Weiſse, das des Kupfers aus dem Olivengrünen ins Tiefbraune über. Herr *Rothof*, ein schwedischer Chemiker, hat schon früher bemerkt, daſs das Deutoxyd des Nickels sich durch Eintrocknung zersetze.

Diese neuen Hydrate gleichen, wie man sieht, denen des Baryts, des Strontians und des Kalks, und bilden eine den oxygenirten Säuren analoge Classe; wahrscheinlich werden sich noch mehrere andere auffinden lassen.

Vierter Nachtrag.

Annales de Chimie. September 1818. Seite 94.

Die Thatsachen, welche diese Reihe Beobachtungen enthält, sind so merkwürdig, daſs sie wahrscheinlich die ausgezeichnetesten Chemiker in Verwunderung setzen werden. Ich will sie in möglichster Kürze mittheilen.

1) Die oxygenirte Salpeter- und Hydrochlorinsäure lösen das Hydrat des Deutoxyds des Quecksilbers ohne Aufbrausen auf; bringt man überschüssig Alkali in die Lösung, so entbindet sich viel Oxygen, und das Quecksilberoxyd erscheint zuerst mit gelber Farbe, reducirt sich aber bald darauf.

2) Dieses Hydrat reducirt sich gleichfalls in Berührung gebracht mit dem oxygenirt salpetersauren und hydrochlorinsaurem Kali; man sieht es über-

gehen aus dem Gelben in das Graue, und zu gleicher Zeit viel Oxygen sich entbinden.

3) Goldoxyd aus hydrochlorinsaurem Gold durch Baryt gefällt, das noch etwas von dieser ihm ein grüngelbes Ansehen gebenden Base enthielt, wurde im frischgefällten Zustand (en gelée) in oxygenirte Hydrochlorinsäure gebracht. Im Augenblick erfolgte ein lebhaftes Aufbrausen durch Entweichung des Oxygens, das Oxyd wurde purpurroth und bald darauf vollkommen reducirt.

4) In oxygenirter Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure geht das Goldoxyd anfänglich in das Purpurrothe über, wie in oxygenirter Hydrochlorinsäure; aber das Oxyd statt darauf das Ansehen des durch schwefelsaures Eisen gefällten Goldes anzunehmen, wird dunkelbraun. Sollten diese Versuche nicht beweisen, dafs es in der That ein purpurrothes Goldoxyd giebt?

5) Wenn man oxygenirte Salpetersäure auf Silberoxyd giefst, so erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, welches wie in den vorigen Fällen einzig und allein von entweichendem Oxygen herrührt. Ein Theil Silberoxyd löst sich auf, ein anderer reducirt sich zuerst und löst sich dann gleichfalls auf, wenn nur eine hinreichende Menge Säure da ist. Fügt man der Auflösung nach und nach Kali hinzu, so entsteht ein dunkel violetter Niederschlag; wenigstens ist diefs immer die Farbe der ersten Fällung. Er ist unlöslich in Ammoniak und wahrscheinlich ein Protoxyd des Silbers, ähnlich dem, das ein englischer Chemiker bei Einwirkung des Ammoniaks auf Silberoxyd beobachtete.

Digitized by Google

6) Die oxygenirte Schwefel- und Phosphorsäure reduciren auch theilweise das Silberoxyd unter lebhaftem Aufbrausen.

7) Ich habe schon von der Wirkung des Silberoxyds auf oxygenirte Hydrochlorinsäure gesprochen, und erwähnt, dafs diese beiden Körper zusammengebracht sich ausgleichen zu Wasser, Oxygengas und Chlorinsilber; aber dieses Chlorinsilber ist violett. Nun, auf welche Art man dieses violette Chlorinsilber erhalten mag, immer bleibt ein metallischer Rückstand bei der Behandlung desselben mit Ammoniak; eine Erscheinung, welche *Gay-Lussac* bei dem weifsen salzsauren Silber, das durch die Einwirkung des Lichtes violett geworden war, beobachtete. Es folgt daraus, dafs wenn man oxygenirte Hydrochlorinsäure mit Silberoxyd behandelt, eine kleine Menge des sich entbindenden Oxygens aus dem Oxyd selbst kommt. Man mufs daher, um nach dem früher von mir angegebenen Verfahren (S. 268), den Oxygengehalt der oxygenirten Hydrochlorinäure durch Silberoxyd zu bestimmen, das aus diesem Oxyd sich entbindende Oxygen mit in Rechnung bringen. Zu diesem Zweck braucht man blofs einen Versuch anzustellen, bei welchem man das erzeugte, mit Silberoxyd vermengte, Chlorinsilber sammelt und diefs Gemenge mit Ammoniak behandelt, wobei man zum Rückstand das Metall des reducirten Oxyds erhält. Aus der Menge des Rückstandes ist unmittelbar die gesuchte Menge des Oxygens zu berechnen.

Ich bemerke noch bei dem violetten Chlorinsilber (violetten Silberhaloid), dafs es wahrscheinlich dem Protoxyd des Silbers entspreche.

8) Taucht man eine Röhre voll Silberoxyd in eine Auflösung des oxygenirt salpetersauren Kalis, so erfolgt sogleich ein heftiges Aufbrausen, das Oxyd reducirt sich und Silber fällt zu Boden; alles Oxygen des oxygenirt salpetersauren Salzes entweicht zu gleicher Zeit mit dem des Oxydes, und die Auflösung, welche dann bloſs gemeinen Salpeter enthält, bleibt neutral, wie zuvor.

9) Das Silberoxyd verhält sich zum oxygenirt hydrochlorinsauren Kali eben so wie zu oxygenirt salpetersaurem.

10) Man bringe sehr fein zertheiltes Silber in oxygenirt salpetersaures oder hydrochlorinsaures Kali; alles Oxygen des Salzes wird mit einmal entweichen. Das Silber wird nicht angegriffen und das Salz bleibt neutral, wie zuvor. Die Wirkung wird weniger, ja viel weniger lebhaft seyn, wenn das Metall weniger vertheilt war. Ueberhaupt scheint die Wirkung minder heftig auf das hydrochlorinsaure, als auf das salpetersaure Salz.

11) Silber ist nicht das einzige Metall, welches das Oxygen von dem oxygenirt salpetersauren und hydrochlorinsauren Kali abzuscheiden vermag. Es geschieht dasselbe durch Eisen, Zink, Kupfer, Wismuth, Blei und Platin. Eisen und Zink oxydiren sich und veranlassen zu gleicher Zeit Oxygenentbindung. Die andern oxydiren sich nicht, wenigstens nicht merklich. Alle wurden angewandt in Feilstaub.

Auch die Wirkung des Goldes und des Zinns habe ich geprüft. Diese Metalle wirken nicht auf neutrale Auflösungen, höchstens sieht man nur von

Zeit zu Zeit einige kleine Bläschen in die Höhe steigen.

12) Aufser den Oxyden des Silbers und des Quecksilbers zersetzen noch mehrere andere das oxygenirt salpetersaure und hydrochlorinsaure Kali. Ich will hier vorzüglich das Hyperoxyd des Mangans und des Bleis anführen. Man braucht sehr wenig von diesen Oxyden in Pulverform, um alles Oxygen aus der salzigen Auflösung zu entfernen; das Aufbrausen ist heftig. Ich glaube, dafs das Hyperoxyd des Mangans keine Veränderung erleidet; allein es wäre möglich, dafs das Bleioxyd auf eine geringere Oxydationsstufe zurückgeführt würde.

13) Salpetersäure wirkt bekanntlich nicht auf das Hyperoxyd des Mangans und des Bleis, allein diefs gilt nicht von der oxygenirten. Diese löst beide auf mit der gröfsten Leichtigkeit unter starker Oxygengasentbindung. Das Kali bringt in der Lösung des Mangans einen schwarzen flockigen Niederschlag und in der des Bleis einen ziegelrothen hervor. Dieser ist weniger oxygenirt als das Hyperoxyd des Bleis, denn bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure erhält man salpetersaures Blei und einen flohfarbigen Rückstand. Im Augenblicke, wo Kali hinzukommt, erfolgt lebhaftes Aufbrausen.

14) Die oxygenirt schwefel-, phosphor- und flufssauren Salze verhalten sich zu Silberoxyd, Silber und wahrscheinlich auch zu den andern Körpern eben so wie oxygenirt salpetersaures und hydrochlorinsaures Kali. Die meisten oxygenirten alkalischen Salze haben auch dieselben Eigenschaften, die ich eben bei den vorhergehenden oxygenirten Salzen angegeben habe.

Worauf beruhen nun die eben angeführten Erscheinungen? Davon ist nun zu sprechen.

Wir wollen uns zuerst an die erinnern, welche das Silberoxyd und das Silber mit dem neutralen salpetersauren Kali darbietet. Sehr fein zertheiltes Silber entbindet schnell das Oxygen aus diesem Salze, bleibt dabei selbst unverändert, aber aus dem oxygenirt salpetersauren Salz wird neutrales salpetersaures.

Das Silberoxyd treibt noch schneller, als das Silber das Oxygen aus dem oxygenirt salpetersaurem Salz; es zersetzt und reducirt sich, das Silber schlägt sich ganz nieder und man findet in der Flüssigkeit bloſs gewöhnliches salpetersaures Kali. Offenbar ist die Ursache bei diesen Zersetzungen keine chemische, sie muſs eine physische seyn; aber da weder Wärme noch Licht einwirkt, so ist wahrscheinlich der Grund in der Elektricität zu suchen. Ich will dieſs auf entscheidende Weise darzuthun versuchen und zugleich zu erforschen streben, ob die Ursache, welche hier auch wirken mag, nicht bloſs in dem Contact zweier Flüssigkeiten oder selbst zweier Gasarten liegen mag. Daraus lieſsen sich wohl eine groſse Menge Erscheinungen ableiten.

Fünfter Nachtrag.

Annales de chimie. November 1818. Seite 313.

Von dem Einflusse des Wassers bei der Bildung der oxygenirten Säuren.

In früheren Aufsätzen über oxygenirte Säuren zeigte ich, daſs das Silberoxyd mit oxygenirter Hy-

drochlorinsäure zusammengebracht, im Augenblick allen Sauerstoff derselben entweichen mache, dafs derselbe aber in der Flüssigkeit bleibe, wenn man dieses Oxyd in seiner Verbindung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Flufssäure u. s. w. anwendet. Welche Folgerung darf man aus diesen Versuchen ableiten? Etwa die, dafs das Oxygen sich mit Säuren durch Hülfe des Wassers, aber nicht mit Wasser allein verbinden kann; denn, wenn die letzte Verbindung möglich wäre, warum wäre sie nicht entstanden, sobald das Silberoxyd sich mit der Hydrochlorinsäure vereinigte? Aber es leuchtet ein, dafs dieser Schlufs nicht mehr gilt, seit ich bewiesen habe, dafs das Silberoxyd, das Silber und andere Substanzen die Eigenthümlichkeit haben, chemische Veränderungen durch einen rein physischen Einflufs hervorzubringen. Es wurde daher nöthig neue Untersuchungen anzustellen, um sich zu überzeugen, ob Wasser allein fähig sey sich zu oxygeniren.

Ich nahm daher oxygenirte Hydrochlorinsäure und brachte nach und nach theilweise Silberoxyd hinein, so dafs die Säure ganz zersetzt wurde, ohne dafs defswegen ein Ueberschufs von Silberoxyd blieb; jedesmal, wo ich Oxyd zusetzte, entstand ein nicht unbedeutendes Aufbrausen, und das Endresultat war, dafs die filtrirte Flüssigkeit, d. h. das Wasser kein Oxygen mehr enthielt.

Da nun diese Arbeit und mehrere andere, welche ich hier nicht anführe, mifsglückten, versuchte ich die Oxygenirung des Wassers durch oxydirte Schwefelsäure und Barytwasser. Um diefs zu bewirken, gofs ich nach und nach Barytwasser in die

oxydirte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit. Als ich mich dem Sättigungspunct näherte, bemerkte ich, daſs das Aufbrausen, welches bisher nicht bemerklich war, ziemlich lebhaft wurde, und schwefelsaurer Baryt sich in Flocken niederschlug.

Ich endigte die Sättigung so bald als möglich und filtrirte. In der Flüssigkeit war weder Schwefelsäure noch Baryt; wenigstens fand keine Reaction durch salpetersauren Baryt, oder durch Schwefelsäure Statt. Indeſs enthielt sie viel Oxygen. Erhitzt bis zur Trockenheit, lieſs sie einen kaum merklichen Rückstand zurück, welcher wahrscheinlich keinen Einfluſs auf die Oxydation der Flüssigkeit hatte. Das Wasser scheint demnach fähig, sich oxygeniren zu können, und ich weiſs schon, daſs es das Sechsfache seines Volums Sauerstoff aufnehmen kann.

Das oxygenirte Wasser in Luftleere gebracht, läſst den darin enthaltenen Sauerstoff nicht entweichen; die Flüssigkeit concentrirt sich und verdunstet endlich ganz.

In eine erkältende Mischung getaucht, gefriert es ohne Zersetzung zu erleiden, während aller Sauerstoff bei der Kochhitze entweicht.

Mit Silberoxyd in Berührung gebracht desoxydirt es sich sogleich unter lebhaftem Aufbrausen. Durch Silber im metallischen Zustande wird es fast eben so gut desoxydirt, wie durch Silberoxyd; dasselbe geschieht von dem braunen Bleioxyd. Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser bilden damit eine Menge Blättchen, vergleichbar denen, welche durch eine Mischung einer oxygenirten Säure mit alkalischen

Auflösungen entstehen. Das oxygenirte Wasser besitzt übrigens viele andere Eigenthümlichkeiten, welche ich künftighin bekannt machen werde.

Aber wenn das Wasser oxygenirbar ist giebt es dann wirklich oxygenirte Säuren? Das oxygenirte Wasser entläfst viel leichter seinen Sauerstoff, wenn es rein ist, als wenn es eine Säure enthält, wie Phosphor-, Flufs-, Schwefel-, Hydrochlorin-, Arsenik-, Klee-Säure u. s. w. In der That, wenn man oxygenirtes Wasser nimmt und erhitzt dieses so weit, dafs etwas Sauerstoffgas entweicht, und giefst nun etwas weniges von einer dieser Säuren, welche selbst zuvor erwärmt seyn dürften, hinzu, so wird im Augenblick die Gasentbindung aufhören. Die Schwefel-, Phosphor-, Klee- und Flufs-Säure können selbst länger als eine Stunde erhitzt werden, ohne durchaus alles Oxygen, welches sie enthalten, zu verlieren *). Ihre Gegenwart im oxygenirten Wasser vermehrt also die Verwandtschaft der Flüssigkeit zum Oxygen.

Dasselbe scheint der Fall bei Zucker, mehreren andern vegetabilischen und animalischen Substanzen, und ich möchte fast sagen, dafs wohl die allermeisten Körper auf das oxygenirte Wasser so wirken, um das Oxygen inniger mit dem Wasser zu verbinden oder es abzuscheiden. Bei allen Säuren tritt der erste Fall ein, bei Metallen, Schwefelmetallen, Metalloxyden, Kohle u. s. w. der letzte. Diefs scheint abermals anzudeuten, dafs diese Phänomene von Electricität abhängen.

---

*) Die Flufssäure entläfst das Oxygen früher als die andern, wenn man den Versuch in einem Glasgefäfs anstellt, weil das Glas dabei angegriffen wird.

Sechster Nachtrag.

Annales de Chimie. December 1818. Seite 441.

Neue Untersuchungen über oxygenirtes Wasser.

Ich zeigte im Vorhergehenden, dafs das Wasser sich mit Oxygen verbinden und ein Vielfaches seines Volums aufnehmen könne. Seitdem habe ich noch mehrere Eigenschaften gefunden, welche ihm zukommen, und bin im Verfolg meiner Untersuchungen zu bemerkenswerthen Resultaten gelangt. 1200 Antheile Wasser, welche nur das $5\frac{1}{2}$fache ihres Volums Oxygen enthielten, gefroren schnell in einem Glas, unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht über einer mit Schwefelsaure gefüllten Schaale, und verminderten sich in einigen Tagen bis auf 30 Theile. Das Wasser enthielt nachher, statt $3\frac{1}{2}$ Volum, 41 (?); und ich bin gewifs, dafs wenn die Menge, mit der ich arbeitete, mir erlaubt hätte die Verdunstung weiter zu treiben, ich viel stärker oxygenirtes Wasser würde erhalten haben. Ich zweifle daran um so weniger, da ich schon eine gesäuerte Flüssigkeit besitze, die in der That das 120fache ihres Volums Oxygen enthält und dasselbe noch immer mit gleicher Leichtigkeit, wie anfänglich, verschluckt, und kaum durch Sättigung mit einem Alkali etwas Oxygen entweichen läfst. Auf welchem Puncte wird die Absorption aufhören? Etwa, wenn das aufgenommene Oxygen der halben oder der ganzen Menge des im Wasser ursprünglich enthaltenen gleich kommt? Es ist wichtig diese Frage zu beantworten, was mir hoffentlich bald gelingen wird.

Oxygenirtes Wasser, welches so weit concentrirt war um das 4ifache seines Volums Oxygen zu enthalten, hatte folgende Eigenschaften:

Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Farbe, ohne Wirkung auf Lackmus; es gefriert und verdunstet in der Luftleere ohne sich zu zersetzen. Siedhitze treibt gleich alles Oxygen aus, dasselbe geschieht von der Kohle, dem Hyperoxyd des Mangans, dem des Kobalts und Bleis, von den Oxyden des Silbers und Platins, von dem Platin selbst, von dem Osmium, Silber, Gold, Palladium, Rhodium und Iridium, wenn diese Metalle fein zertheilt sind. Fast immer erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, und in einigen schon angegebenen Fällen stöfst das Metalloxyd zugleich mit dem Oxygen des Wassers auch das seinige aus, niemals aber oxydiren sich die Metalle. Diese Thatsachen habe ich zum Theil schon in den frühern Aufsätzen mitgetheilt. Aber die eben beobachtete, die ich noch anzuführen habe, ist ganz neu und aus den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen unmöglich zu erklären.

Ich habe eben angeführt, dafs wenn man oxygenirtes Wasser mit Silberoxyd zusammenbringt zugleich das Oxygen des Wassers und das des Silberoxyds unter heftigem Aufbrausen entweicht. Es scheint in diesem Fall Kälte erzeugt werden zu müssen, wenigstens verlangt solches die Theorie. Allein das Gegentheil findet Statt, die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend. Wenn ich nach der geringen Quantität mit der ich arbeitete urtheilen darf, so kann ich annehmen, dafs die Wärme sehr beträchtlich seyn und wenigstens der des kochenden Wasser gleich kommen werde bei sehr oxygenir-

ten Flüssigkeiten *). Das Hyperoxyd des Mangans, des Silbers, des Platins in oxygenirtes Wasser gebracht erhitzten eben so die Flüssigkeit unter Austreibung des darin enthaltenen Oxygens. Es wird interessant seyn zu untersuchen, ob bei diesen Zersetzungen keine electrischen Erscheinungen Statt finden?

Die Ursache dieser eigenthümlichen Thatsachen ist uns noch dunkel; man sieht, daſs sie nicht von der chemischen Verwandtschaft, wenigstens nicht von der abhängen können, wie man sie gewöhnlich auffaſst. Es mag hier wohl ein physikalischer, wahrscheinlich auf Elektricität beruhender Grund vorhanden seyn. Ich möchte noch hinzufügen, daſs, welche Kraft hier auftreten mag, dieselbe wohl in groſser Ausdehnung wirke, und daſs man Grund habe zu vermuthen, daſs die vorzüglichsten Erscheinungen des Knallsilbers, des Chlorinazots (oder der detonirenden Flüssigkeit des Herrn *Dulong*), des Jodinazots und mehrerer anderer knallenden Verbindungen davon abhängen möchten.

Nachschreiben des Herausgebers.

Unstreitig gehört die vorhergehende Abhandlung unter die interessantesten, welche seit langer Zeit geschrieben wurden. Es ist hier nicht bloſs

---

*) Bis zu einem gewissen Puncte möchte es in der That wohl möglich seyn, die Gasentbindung durch die erzeugte Wärme erklären zu können. Aber woher kommt die Wärme? Die Schwierigkeit würde daher bloſs weiter hinaus geschoben.

von einzelnen neuen Thatsachen die Rede (deren bei dem unendlichen Reichthume der Natur so leicht ist, welche zu erhalten, als Wasser aus dem Meere, so bald nur einmal das Schöpfwerk angebracht und ein fleiſsiger Arbeiter dabei angestellt ist); vielmehr neue das Ganze der Wissenschaft umfassende Ansichten sind es, welche sich hier darbieten. Und eben dadurch tritt diese Abhandlung in den Rang derer, welche Richter und die im Geist der von ihm aufgestellten neuen Wissenschaft am glücklichsten arbeitenden Männer schrieben, wobei es nie sowohl auf neue Thatsachen, an deren Anhäufung als solcher uns nicht sonderlich gelegen seyn kann, als auf Begründung neuer Gesetze ankommt.

Was Chemie näher mit den mathematischen und allgemein physikalischen Wissenschaften verbindet, das ist es, worauf wir zu sehen haben. In dieser Hinsicht war die Entdeckung des Einflusses der Elektricität auf chemische Wirksamkeit, durch einige Beobachtungen an *Volta's* Säule ins Licht gesetzt, wichtiger als die Entdeckung von tausend Elementarkörpern, oder zehntausend vegetabilischen Säuren. Und gerade an jene wichtigen Entdeckungen reihen diese neuen von *Thenard*, worauf er auch schon selbst deutet, sich an, indem wir hier einzelne Metalle eine Rolle spielen sehen, welche die gewöhnliche (nicht von Krystallelektricität ausgehende) Ansicht höchstens von einer elektrischen Säule erwartet hätte. Daſs das Oxygen einer oxygenirten Säure zurückstossend auf das eines dazu gebrachten Oxyds wirken und dieses eben dadurch desoxydiren könne, ist eine gleichfalls bloſs aus elektrischem Gesichtspunct aufzufassende Erschei-

nung, der wir zwar einige analoge früher bekannte an die Seite stellen können, die wir aber nirgends noch so rein und schön hervortreten sahen, als bei diesen Versuchen.

Wichtige Aufklärungen können wir vielleicht, vom Standpuncte dieser neuen Versuche aus, selbst endlich über das sogenannte Ueberführen der Stoffe von einem Pole der *Voltaischen* Säule zum andern erhalten, worüber wir in der That noch nicht so im Reinen sind, als man gewöhnlich sich vorzustellen scheint. Um blofs bei der Wasserzersetzung stehen zu bleiben; so hat Herr *von Grotthufs* zwar die sinnreicheste Theorie derselben gegeben, indem er annahm, dafs sich die Zersetzung von einem Wasserdifferentiale zum andern fortpflanze. Aber woher kommt es, dafs man bei der galvanischen Wasserzersetzung durch Gold- oder Platindrähte gewöhnlich ganz unrichtige, der Zusammensetzung des Wassers nicht entsprechende Maafsverhältnisse erhält? Besonders auffallend ist diefs bei dem *von Hauch*'schen Versuche, worüber ich in *Gehlen's* Journal der Chemie und Physik Bd. 4. S. 276. sprach. Das Oxygens wurde stets zu wenig erhalten; aber vielleicht ward oxygenirtes Wasser gebildet. Diefs wird nun zu untersuchen seyn. Aus diesem Gesichtspunct liefse sich wenigstens, in Verbindung mit den von *Thenard* angegebenen Thatsachen, die bis jetzt noch in tiefes Dunkel gehüllte, von *Berzelius* einmal beobachtete, höchst interessante Erscheinung auffassen, dafs die Gasentbindung in der zur Schliefsung der *Voltaischen* Säule gebrauchten, mit Wasser erfüllten Röhre, selbst nach Aufhe-

bung der Kette, noch eine volle halbe Stunde fortdauerte.

Doch genug davon. Wir werden auf diese neuen Untersuchungen noch mehrmals zurückekommen, und ich habe selbst den Herrn Uebersetzer dieser Abhandlung, welcher fast täglich in meinem Laboratorium arbeitet, schon eingeladen, nach Beendigung der Untersuchungen, womit er gegenwärtig beschäftigt, diese ganze Reihe von Versuchen unter meinen Augen zu wiederholen und unter gewissen Gesichtspuncten weiter zu verfolgen.

Auszug
aus
der Schrift:
Physiologische und ärztliche Untersuchung über die Ursachen, die Symptome und die Behandlung der Steinkrankheit.

Von

F. MAGENDIE, D. M. etc.

Paris, 1818.

(Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique Bd. VII. S. 430. vom Dr. *Hofmann*.)

Um das Methodische und Ueberzeugende dieser kleinen Abhandlung dem Leser vor Augen zu legen, wird es hinreichen, mit wenigen Worten den Gang anzugeben, welchen Herr *Magendie* in der Untersuchung der Ursachen der Steinbildung und in den praktischen Schlüssen, die er daraus gezogen, eingeschlagen hat.

Am häufigsten bestehen die Concretionen, welche mit dem Urin steinkranker Personen abgehen, aus Harnsäure mit etwas thierischem Stoff. Diese Säure ist einer von den näheren Bestandtheilen des menschlichen Urins, selbst bei vollkommner Gesundheit. Die Harnsäure ist sehr schwer auflöslich.

Wasser von 16° Wärme löst kaum $\frac{1}{1700}$ seines Gewichts davon auf; siedendes Wasser ungefähr $\frac{1}{1100}$; bei der Abkühlung fällt sie zum Theil in Gestalt von kleinen Blättchen zu Boden.

Nach der neuen Analyse des Herrn *Bérard* besteht die Harnsäure aus:

Stickstoff . . .	39,16
Kohlenstoff . . .	33,61
Sauerstoff . . .	18,89
Wasserstoff . . .	8,34
	100,00.

Woher der Stickstoff, der in solcher Menge in die Mischung der Harnsäure eingeht? Kommt er durch die Nahrungsmittel in den Körper, oder auf einem andern Weg? Die Herrn *Vauquelin* und *Fourcroy* haben längst gefunden, daſs die weiſse Masse, welche in dem Urin der Vögel enthalten ist und mit ihren Excrementen ausgeleert wird, vorzüglich aus Harnsäure bestehe. Herr *Wollaston* hat dieser Entdeckung die wichtige Bemerkung beigefügt, daſs die Menge der von *verschiedenen Gattungen* von Vögeln ausgeschiedenen Säure mit der Beschaffenheit ihres Futters im Verhältniſs stehe. In den Excrementen einer bloſs von Gras lebenden Gans betrug die weiſse Masse nur $\frac{1}{200}$ des ganzen Gewichts. In denen eines eingesperrten und bloſs mit Gerste gefütterten Fasans stieg das Verhältniſs schon zu $\frac{1}{14}$. Es war noch bedeutender bei einer Henne, welche frei im Hofe einer Meierei herumlief und Insecten und andere thierische Theile finden konnte. Von einem ausschlieſslich mit Fleisch gefütterten Falken erhielt man nach Abdampfung des Urins nur eine sehr geringe Menge anderer fester Masse

rie im Vergleich mit der zurückgebliebenen Harnsäure und endlich enthielten die Excremente eines blofs mit Fischen gefütterten Gannets (Pelecanus bassanus) zuweilen gar keine andere feste Materie als Harnsäure.

Der scharfsinnige Forscher, dem wir diese Versuche verdanken, hielt es für interessant, auch diejenigen Veränderungen zu beobachten, welche der Urin desselben Thieres darböte, je nachdem es mit verschiedenen Substanzen gefüttert würde. Diese Aufgabe hat Herr *Magendie* gelöst. Er hat gefunden, dafs wenn man einem fleischfressenden Thier, z. B. einem Hunde, alle stickstoffhaltige Nahrung entzieht, und ihm blofs Gummi, Oel, Zucker etc. reicht, in seinem Harn nach einiger Zeit *keine Spur mehr von Harnsäure zu entdecken ist.* (Siehe den Aufsatz über die nährenden Eigenschaften von Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten. Annalen der Chem. u. Phys. Th. III. p. 66. u. d. J. B. 20. S. 46.)

Es herrscht also eine nothwendige Beziehung zwischen dem Futter eines Thiers und der Menge von Harnsäure, die sein Urin enthält. Welches sind wohl die Umstände, die diese Saure veranlassen können, sich aus dem Urin auszuscheiden, in welchem sie gewöhnlich aufgelöst ist?

Zwei Ursachen scheinen hauptsächlich die Bildung der Steine zu begünstigen: 1) eine zu grofse Menge von Harnsäure im Verhältnifs zur Quantität des Urins, und 2) eine Verminderung der Temperatur des Urins.

Zu denjenigen Ursachen, welche die Menge der Harnsäure vermehrend, häufig die Steinkrankheit erzeugen, gehört vor allem der Genufs überkräfti-

ger, besonders animalischer Speisen, mit einem Wort die Tische der Reichen. Folgender Fall, wovon Herr *Magendie* Zeuge war, verdient angeführt zu werden.

„M***, Kaufmann in einer gewissen Hansestadt, war noch im Jahr 1814. Herr eines bedeutenden Vermögens, lebte dem gemäſs und hielt einen sehr guten Tisch, dessen Freuden er sich gerne überlieſs; zu gleicher Zeit war er mit Steinbeschwerden geplagt. Durch ein unerwartetes politisches Ereigniſs verliert er sein ganzes Vermögen und sieht sich gezwungen nach England zu flüchten, wo er fast ein Jahr lang in einem Zustande lebt, der an Elend grenzt und ihn zu vielen Entbehrungen nöthigt; aber seine Steinbeschwerden waren gänzlich verschwunden. Allmählig gelangt er wieder zu Wohlstand, kehrt zu seiner gewohnten Lebensweise zurück, und die Steinbeschwerden stellen sich wieder ein. Ein zweiter Unfall läſst ihn das Erworbene von neuem verlieren, er lebt in Frankreich beinahe in Dürftigkeit, seine Diät ist seinen pecuniären Verhältnissen angemessen und das Uebel war verschwunden. Endlich verschafft ihm sein Fleiſs wieder ein gutes Auskommen, er überläſst sich wieder den Freuden der Tafel und mit ihnen stellen sich auch seine Beschwerden wieder ein."

Man wird nicht leicht ein schöneres Beispiel und einen überzeugendern Beweis von dem Einfluſs einer allzu nahrhaften, und allzu stickstoffreichen Diät auf die Steinerzeugung finden; aber diese ist nicht die alleinige Ursache. Hr. *Magendie* rechnet noch dazu den Mangel an Bewegung, die Art

heit in der Schreibstube, den Aufenthalt im Bette etc.; den Genuſs edler Weine und starker Liqueure; die üble Gewohnheit den Urin lange zurückzuhalten; übermäſsiges Schwitzen. Bei gleichen Umständen sollen Personen, die wenig trinken, dem Stein leichter ausgesetzt seyn, als solche, welche viele schwach-geistige Getränke zu sich nehmen.

Was endlich die Temperatur des Urins betrifft, ein Umstand, der sich mit allen genannten zu vereinigen scheint, um die Entwicklung dieser Krankheit im Alter zu begünstigen, so hat Herr *Magendie* wirklich bemerkt, daſs bei Leuten in den mittlern Jahren diese Temperatur einige Grade höher ist, als bei solchen von einem gewissen Alter, so daſs der Urin von letzteren, wegen seiner geringeren auflösenden Kraft, die Harnsäure, diese hauptsächlichste Grundlage der Steine, leichter fallen läſst.

Den allgemeinen Mitteln, welche sich aus den angegebenen Ursachen der Steinkrankheit natürlich ergeben, sind noch diejenigen beizufügen, welche die Ausleerung der Steine und ihre Auflösung zu befördern vermögen. Diese beiden Arten von Mitteln sind mit allen nöthigen Erörterungen in dem Werke des Herrn *Magendie* angegeben. Wir empfehlen auch das Kapitel, in welchem dieser geschickte Physiologe die Wirkungsart der Getränke untersucht, welche wie das Mittel der Mademoiselle *Stephens*, kohlensaures Kalien mit vorherrschender Base enthalten. Die Chemie hat gelehrt, daſs durch dieses Mittel die Harnsäure gesättigt wird, und die daraus entstehenden Salze sich in dem nicht gesättigten Theil des Carbonats auflösen und mit dem Urin fortgeführt werden; aber sie

zeigt zu gleicher Zeit, daſs solche Mittel, statt zu nützen, leicht sehr gefährlich werden können, wenn man nicht hinlängliche Quantitäten davon trinkt, so daſs der Urin sich beständig alkalisch verhält.

Das letzte Kapitel handelt von denjenigen Steinen, deren Hauptbestandtheil die Harnsäure nicht ist; aber in dieser Sache bleibt noch viel zu thun übrig, sowohl um die Ursachen zu entdecken, welche den Absatz so beträchtlicher Mengen von kleesaurem und phosphorsaurem Kalk, Blasenoxyd etc. in der Harnblase bedingen, als auch um in der Behandlung dieser Art von Steinerzeugung zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Glücklicher Weise bestehen aber die am häufigsten vorkommenden Steine aus Harnsäure.

Nachschreiben.

Es mag nicht unpassend seyn, da früher (B. 20. S. 46.) ein Auszug aus *Magendie's* Abhandlung über die nährende Kraft der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, gegeben wurde, welcher Abhandlung Herr *Brande* in dem Journal of the royal Instit. allen Werth absprach, die Gegenerklärung *Magendie's*, worin auch die Einwürfe des Herrn *Brande* (bei denen es, nach seiner Weise, freilich mehr auf starke Worte, als starke Gründe ankam) angeführt sind, hieher zu setzen als Anhang.

Herr *Magendie* schreibt an die Herrn *Gay-Lussac* und *Arago* als die Herausgeber der Annales de Chimie et de Physique (B. III. S. 408.):

„Jedes Ding hat seine Unbequemlichkeiten, selbst der Umstand, in einem wissenschaftlichen Streite Recht zu haben. Weil ich gegen die Einwürfe, die mir im Journal of the royal Institution gemacht worden, aufgetreten, und ihre Nichtigkeit dargethan habe, so habe ich mir eine lange Gegenerklärung zugezogen, in welcher meiner Abhandlung über die Ernährung und mir selbst hart mitgespielt wird. Es ist klar, dafs ich durch meine Antwort den Herrn Herausgeber aufgebracht habe. Aber sich bei einem gelehrten Streite erzürnen, bringt keinen Nutzen, im Gegentheil das getrübte Urtheil bildet schwache Schlüsse und verleitet zu oberflächlichen oder falschen Behauptungen. Diefs ist, wie ich glaube, dem Herrn Herausgeber widerfahren. Er beginnt damit, meine Arbeit über die nicht stickstoffhaltigen Substanzen durchaus unnütz, meine Versuche schlecht ausgesonnen und unzureichend zu schelten. Er fügt hinzu, dafs die Leute vom Fach (professional men) meine Folgerungen daraus nicht zulassen dürften. Diese Leute vom Fach, von denen der Herr Herausgeber spricht, sind ohne Zweifel die englischen Physiologen. Dann möcht' ich aber glauben, dafs die Herrn *E. Home*, *Brodie*, *Macartney*, *Crofs*, *Wilson Philipp etc.* über meine Abhandlung keinesweges so urtheilen, wie der Herr Herausgeber; wenigstens bin ich überzeugt, dafs wenn sie dieselbe misbilligten, es wenigstens nicht mit seinen Ausdrücken geschehen würde; diese Herrn kennen die Achtung zu gut, welche Collegen einander schuldig sind."

„Der Herr Herausgeber fragt, warum ich meine Versuche über fleischfressende und nicht

pflanzenfressende Thiere angestellt habe; aber um nicht zwei Dinge zugleich zu thun (wo es dann gewöhnlich schlecht geschieht), mufste ich wohl mit den einen oder mit den andern den Anfang machen, und wenn der Herr Herausgeber wissen will, warum ich die fleischfressenden zuerst gewählt habe, so antworte ich ihm, dafs, da diese Thiere dem Menschen näher stehen, ich glaubte, die Resultate würden besser auf ihn anzuwenden seyn. Nach einiger Zeit glaube ich ihm auch meine Beobachtungen über Pflanzenfresser mittheilen zu können; aber er mufs sich etwas gedulden, denn die Versuche machen sich nicht so leicht, wie kritische Aufsätze in Journalen."

„Was können wir, fährt der Herausgeber fort, anders daraus schliefsen, dafs die *armen* Thiere, während man sie blofs mit Zucker, Butter oder Gummi fütterte, im Verlauf eines Monats gestorben sind, als dafs sie auf eine neue Art des Hungers starben. Ohne daran zu denken, sagt der Herausgeber dasselbe als ich; denn gerade dieses wollte ich beweisen."

„Ich hatte aus diesen Versuchen den ganz einfachen Schlufs gezogen, dafs Zucker, Gummi etc. allein gegeben, nicht als Nahrungsmittel betrachtet werden können. Der Herr Herausgeber ist nicht dieser Meinung, und er versichert, dafs wenn die Thiere innerhalb eines Monats gestorben sind, diefs blofs dem *plötzlichen* Wechsel des Futters zuzuschreiben sey. Hier bleibt der Herausgeber nicht mehr blofser Kritiker, denn er ist wohl der erste, der so bestimmt behauptet, dafs ein plötzlicher

Wechsel in dem Futter eines Hundes seinen Tod bewirken könne.

„Der Herr Herausgeber hätte doch wohl, um seine Behauptung zu unterstützen, einige Thatsachen anführen sollen; es würde ihm dann die Ehre einer wichtigen Entdeckung geworden seyn. Aber unglücklicher Weise widerspricht alles, was man hierüber weifs, dieser Ansicht: man hat wohl zuweilen Menschen und Thiere von einem schnellen Wechsel der Nahrung afficirt gesehen, aber ich glaube, dafs man nie bemerkt hat, dafs irgend jemand blofs aus dieser Ursache gestorben sey.“

„Der Herr Herausgeber beklagt sich hierauf über Leute, welche von der *Experimentenwuth* besessen sind, welche, wie er sagt, zu Theorien führt, die das Spiel der Einbildungskraft *) sind etc. Diefsmal widerspricht sich der Herr Herausgeber, denn die Personen, welche die Experimentenwuth haben, und ich rühme mich auch darunter zu gehören, gefallen sich wahrlich nicht in der Aufstel-

---

*) Durch Einbildung wohl, wie man sieht, aber gewifs wenig durch Einbildungskraft, wird Herr *Brande* irre geleitet werden. Indefs wir müssen zugeben, dafs ein Mann, welcher schon so wichtige Untersuchungen angestellt hat, wie die Untersuchung ganzer Weinkeller in Beziehung auf den Alkoholgehalt der Weine, oder die Untersuchung und Darstellung des färbenden Princips im Blut (worüber *Berzelius* Bd. 20. S. 440. nachzusehen) schon Ursache hat ein wenig vornehmthuend und hochfahrend andere abzufertigen, welche für so wichtige Untersuchungen keinen Sinn haben.

d. H.

lung ungewisser Theorien. Es würde mir ein Leichtes seyn, alle die andern hingeworfenen Behauptungen des Herausgebers zu vernichten, aber ich will nicht weiter gehn; ich habe genug davon erwähnt, um seine Schlufsweise und seine Ideen an den Tag zu legen, und ich kann mich gewifs, ohne zu grofse Eitelkeit, durch die Mifsbilligung, womit er meine Abhandlung aufgenommen hat, geschmeichelt fühlen."

Ueber die vermeinte Verschlimmerung des Climas von Europa.

Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique T. IX. Nov. 1818. von *Val. Linck* Mitgliede der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen*).

Die beträchtlichen Veränderungen, welche man während den drei oder vier letzten Jahren am Polar-Eis bemerkte, haben die Aufmerksamkeit auf eine, schon sehr oft von den Meteorologen bestrittene Meinung zurückgeführt, nach welcher sich das Clima von Europa beständig verschlimmern soll. Es möchte schwer seyn, genau zu sagen, wie die Temperatur unsers Erdballs in den frühern Zeiten war; denn das Thermometer ward nicht früher als 1590. erfunden, wobei noch zu bemerken ist, dafs diese Instrumente vor 1700. weder richtig, noch vergleichbar waren. Indefs ist es doch möglich, nach bestimmten Beobachtungen, wie sie *Pilgram*, *Toaldo*, Prof. *Pfaff* u. s. w. angestellt haben, bis zu einem gewissen Punct zu ergänzen; indem man die Geschichtschreiber nachschlägt, und diejenigen Stellen heraushebt, welche sich auf die Ernte und andere Naturereignisse beziehen.

*) d. v. H.

Ein Auszug aus *Pilgrams* Werk, welcher vor kurzem durch Herrn *Leslie* in dem *Edinburgh Review* gegeben wurde, enthält folgende Stellen, welche, wie man sehen wird, selbst wenn man die bei den alten Schriftstellern so gewöhnlichen Uebertreibungen mit in Anschlag bringt, darthun, daſs die Winter in früheren Zeiten eben so rauh waren, als sie in unserm Zeitalter sind.

Im Jahr 400. war das schwarze Meer gänzlich gefroren.

Im Jahr 462. gefror die Donau, und *Theodomer* setzte über das Eis, um den Tod seines Bruders in Schwaben zu rächen.

763. war das schwarze Meer und die Straſse durch die Dardanellen gefroren, und an mehreren Stellen lag Schnee über 50 Fuſs tief.

822. konnten schwer beladene Wagen die Donau, die Elbe und die Seine auf dem Eis passiren, welches über einen Monat anhielt.

860. gefror das adriatische Meer.

874. fiel vom Anfang September bis gegen Ende März so viel Schnee, daſs die Wälder unzugänglich waren, und sich das Volk kein Holz verschaffen konnte.

891. 893. 991. litten die Weinberge sehr viel durch die strenge Kälte; die Heerden kamen aus Mangel an Lebensmitteln in den Ställen um; und man kämpfte in diesen Jahren mit der äuſsersten Hungersnoth.

1044. 1067. 1124. lange und sehr kalte Winter; die Fruchtbäume starben gröſstentheils ab.

1155. war der Po, von Cremona bis in das Meer gefroren. Der Wein gefror in den Kellern, und vor Kälte zerplatzten die Baumstämme mit heftigem Krachen.

1179. 1209. 1210. sehr strenge Winter; die Heerden kamen aus Mangel an Lebensmitteln um.

1216. gefror der Po bis zu einer Tiefe von 15 *Ecls.*; der Wein zersprengte die Fässer, indem er im Keller gefror.

1234. gefror der Po wieder. Beladene Wägen setzten vor Venedig auf dem Eis über das adriatische Meer.

1236. die Donau blieb in diesem Jahr bis auf den Grund ziemlich lang gefroren.

1269. war der Categat zwischen Norwegen und Jütland gefroren.

1281. waren eine Menge Landhäuser im Oestreichischen gänzlich unter Schnee vergraben.

1292. giengen beladene Wägen über das Eis des Rheins bei Breysach. Der Categat war ebenfalls gänzlich bedeckt.

1305. 1316. die Winter waren in diesen Jahren in Deutschland ausserordentlich streng: die Ernten misriethen gänzlich.

1323. Die Reisenden zu Fuss oder zu Pferd giengen von Dänemark nach Lübek und nach Danzig über das Eis.

1334. waren alle Flüsse in Italien gefroren.

1352. zerplatzten die Bäume durch die heftige Kälte.

1408. Der Winter dieses Jahrs war einer der härtesten, dessen man sich erinnern kann. Die Donau gefror auf ihrem ganzen Lauf. Das Eis erstreckte sich ohne Unterbrechung in das baltische Meer zwischen Gothland und Oeland, zwischen Norwegen und Dänemark; so dass die Wölfe von Norden nach Jütland herüber giengen *).

1423. Die Reisenden gingen in diesem Jahr von Lübek nach Danzig auf dem Eis.

1432. 1433. 1434. Ueberall sehr rauhe Winter in Deutschland; auch gefroren alle Flüsse daselbst **).

1460. Die Donau blieb 2 Monate gefroren. Die Reisenden zu Fuss und zu Pferd passirten ohne Schwierigkeit von Dänemark nach Schweden; die Weinberge litten in Deutschland ausserordentlich.

1468. 1544. theilte man in Flandern die Weinportionen der Soldaten mit der Hacke.

1548. 1564. 1565. 1571. waren die Winter in ganz Europa sehr heftig. Das Eis war auf den meisten Flüssen dicht genug um ziemlich beladene Fuhrwagen zu tragen.

1594. gefror das Meer zu Venedig.

1608. fiel in Padua eine unermessliche Menge Schnee.

1621. 1622. gefror die Zuydersee gänzlich. Die venezianische Flotte war in den Lagunen des adriatischen Meers gänzlich eingefroren.

---

*) Im Jahr 1408. gingen beladene Wägen über die Seine. *(G. L.)*

**) Nach einigen holländischen Schriftstellern schneite es in den Niederlanden im Jahr 1434. unausgesetzt 40 Tage lang. *(G. L.)*

1658. 1659. 1660. Außerordentlich kalte Winter, die Flüsse in Italien waren tief genug gefroren, um die schwersten Wägen zu tragen. In Rom fiel eine unermeßliche Menge Schnee. Man erinnere sich, daß im Jahr 1658. Carl der 10te König von Schweden mit seiner ganzen Armee, Artillerie, Munition, Pagage u. s. w. den kleinen Belt über Eis passirte.

1670. durchzog man den großen und kleinen Belt im Schlitten, ohne irgend eine Gefahr.

1684. gefror die Themse in London: das Eis war 11 Zoll dick und trug beladene Wägen. Eine große Menge Eichen zerplatzten in den Wäldern durch die heftige Kälte.

1709 *). Man sah in diesem Jahre das adriatische, und selbst das mittelländische Meer bei Genua gefroren.

---

*) Herr *van Schwinden* untersuchte, mit der ihm eigenen Geduld, die thermometrischen Beobachtungen, welche im Jahr 1709. in mehreren Städten Deutschlands gemacht wurden, und ist durch verschiedene Zusammenstellungen dahin gelangt, sie alle unter die centheilige Scala zu bringen. Hier einige Resultate seiner Arbeit:

Zu Paris nach *Lahyre*	Temperaturen:
1709. 10. Januar . . .	18°,0 hundertgr.
13. — . . .	21°,3
14. — . . .	21°,3

Darauf stieg das Thermometer wieder etwas, aber es fiel wieder den

20. Januar . . .	20°,4 hundertgr.
21. — . . .	20°,6

Zu Montpellier nach den Beobachtungen des Präsidenten *Bon*:

1716. waren auf der Themse eine Menge Bouquen errichtet.

1726. reifste man in Schlitten von Koppenhagen in die Provinz Scandien in Schweden.

1740. gefror die Zuydersee gänzlich. Die Themse war auch gänzlich erstarrt, das Volk baute auf das Eis eine Küche, worin es einen ganzen Ochsen gebraten *).

Nun sind wir zu dem Zeitabschnitt gekommen, von dem an die guten thermometrischen Beobachtungen ihren Anfang nehmen. Die folgenden Tabellen, welche wir nach den Philosophical Transactions der Königl. Societät in London entworfen haben, werden mit den oben angeführten Stellen

---

1709. 10. Januar	.	.	.	4°,8 hunderttgr.
11. —	.	.	.	16°,1
12. —	.	.	.	12°,5
15. —	.	.	.	4°,1
18. —	.	.	.	6°,9
19. —	.	.	.	12°,5

Es ist bemerkenswerth, dafs das Maximum der Kälte zwei Tage später in Paris, als in Montpellier Statt fand, und dafs es in letzterer Stadt etwas früher wiederkehrte; eben so merkwürdig ist es, dafs trotz der ungemein starken Kälte, die Seine nicht ganz gefroren, hingegen die Garonne gänzlich erstarrt war, so dafs man von Balaruc nach Bouzigues und Cette auf dem Eis gehen konnte.

Die Kälte, welche im Jahr 1709. in Holland, in England und Preufsen Statt fand, war geringer als die zu Paris und selbst als zu Montpellier.

*) Im Jahr 1740. stieg das Thermometer zu Paris nicht unter 12°,5 der hunderttheiligen Scale.

darin übereinstimmen, daſs sie zeigen, es sey nicht die geringste Ursache vorhanden zu muthmassen, daſs sich das Clima von Europa verschlimmert habe.

Tabelle des Climas von London, nach den meteorologischen Beobachtungen der Königlichen Societät.

(Die Grade des Thermometers sind ganz nach der hunderttheiligen Scala eingerichtet.)

Jahre.	Mittlere Temperaturen.	Höchste Temperaturen.	Niederste Temperaturen.	Bemerkungen.
1774	+ 10° 3	+ 28°,6	— 4°,4	
1775	+ 11, 5	+ 28, 6	— 5, 6	
1776	+ 10, 6	+ 27, 7	— 10, 5	Zu Paris fiel im Jahr 1776 das Thermometer auf — 19° herab. Die Kälte dauerte 24 Tage in einem fort.
1777	+ 10, 5	+ 28, 9	— 6, 7	
1778	+ 10, 1	+ 30, 0	— 5, 6	
1779	+ 12, 1	+ 29, 4	— 3, 8	
1780	+ 10, 9	+ 29, 1	— 6, 7	
1781	+ 11, 7	+ 28, 9	— 3, 9	

Nach 1781. scheinen die Beobachtungen unterbrochen worden zu seyn.

Jahre.	Mittlere Temperaturen.	Höchste Temperaturen.	Niederste Temperaturen.	Bemerkungen.
				Im Jahr 1783 hatte man in Paris eine Kälte von — 17°,5 und 69 Tage unausgesetzten Frost.
1788	+ 10°,3	+ 26°,6	— 7°,8	Niederster Thermometerstand in Paris — 21°,2 und 50 Tage fortwährend Frost.
1789	+ 9, 7	+ 23, 6	— 8, 0	Niederster Stand zu Paris — 16°,5.
1790	+ 10, 5	+ 30, 0	— 1, 1	
1791	+ 10, 4	+ 26, 6	— 6, 0	
1792	+ 10, 3	+ 28, 9	— 8, 6	
1793	+ 10, 4	+ 31, 7	— 2, 2	Höchster Stand zu Paris + 38°,4.
1794	+ 10, 6	+ 28, 9	— 5, 6	
1795	+ 9, 8	+ 27, 5	— 13, 9	Niederster Stand zu Paris — 23°,5. Es war damals 42 Tage unausgesetzter Frost.
1799	+ 9, 2	+ 25, 0	— 8, 3	Niederster Thermometerstand zu Paris — 12°5.
1800	+ 10, 6	+ 23, 3	— 6, 1	
1801	+ 11, 0	+ 26, 6	— 4, 4	
1802	+ 10, 4	+ 25, 0	— 3, 3	
1803	+ 10, 5	+ 29, 4	— 7, 2	Höchster Stand zu Paris — 36°,7.
1804	+ 11, 2	+ 27, 2	— 6, 7	
1805	+ 10, 5	+ 26, 1	— 5, 0	
1806	+ 11, 8	+ 28, 3	— 3, 5	
1807	+ 10, 7	+ 26, 1	— 6, 0	
1808	+ 10, 4	+ 33, 5	— 7, 8	Höchster Stand zu Paris + 36°,7.
1809	+ 10, 7	+ 26, 1	— 6, 7	

Jahre.	Mittlere Temperaturen.	Höchste Temperaturen.	Niederste Temperaturen.	Bemerkungen.
1810	+ 10°.8	+ 26°.6	− 7°,8	
1811	+ 11, 5	+ 22. 8	− 4. 4	
1812	+ 9, 5	+ 26, 6	− 3, 9	
1813	+ 9, 8	+ 22, 8	− 3. 9	
1814	+ 9, 0	+ 26, 1	− 8, 3	
1815	+ 10, 9	22, 2	− 5, 6	
1816	+ 9, 7	+ 21, 1	− 7, 2	Aeufserster Stand zu Paris + 28°,0 u. − 10°8.
1817	+ 10, 2	+ 27, 2	− 2, 8	Aeufserster Stand zu Paris + 31°,0 u. − 6°,4.

Mittelstand in einem Zeitraum von zehn Jahren.

Jahre.	Mittlere Temperaturen.	Höchster Mittelstand.	Niederster Mittelstand.
1774. 1789.	+ 10°.9	+ 28°.1	− 6°,3
1790. 1799.	+ 10, 1	+ 28 5	− 7, 1
1800. 1809.	+ 10, 8	+ 27, 5	− 5, 7
1808. 1817.	+ 10, 3	+ 25, 5	− 5, 8

Folgende Tabelle ist ebenfalls nach der hunderttheiligen Scale zu verstehen.

Kurz zusammengefaſste Beobachtungen, welche zu Stockholm auf Anordnung der Academie der Wissenschaften angestellt wurden.

Jahre.	Mittlere Temperaturen.	Jahre.	Mittlere Temperaturen.
1758	+ 4,6	1768	+ 5,1
1759	+ 6,1	1769	+ 5,4
1760	+ 5,1	1770	+ 5,7
1761	+ 6,4	1771	+ 4,6
1762	+ 5,8	1772	+ 5,0
1763	+ 4,9	1773	+ 7,4
1764	+ 6,4	1774	+ 5,1
1765	+ 5,8	1775	+ 7,8
1766	+ 6,8	1776	+ 6,3
1767	+ 5,1	1777	+ 4,8
Mittelst. v. 10 J.	+ 5,7	Mittelst. v. 10 J.	+ 5,7
1778	+ 5,7	1788	+ 4,7
1779	+ 7,8	1789	+ 7,0
1780	+ 5,8	1790	+ 6,4
1781	+ 6,6	1791	+ 7,6
1782	+ 4,4	1792	+ 6,0
1783	+ 7,0	1793	+ 6,3
1784	+ 4,4	1794	+ 7,8
1785	+ 5,7	1795	+ 4,9
1786	+ 4,4	1796	+ 6,4
1787	+ 5,7	1797	+ 6,8
Mittelst. v. 10 J.	+ 5,7	Mittelst. v. 10 J.	+ 6,4

Jahre.	Mittlere Temperaturen.
1798	+ 7,0
1799	+ 4,1
1800	+ 5,0
1801	+ 5,8
1802	+ 5,5
1803	+ 4,7
1804	+ 4,7
1805	+ 4,0
1806	+ 4,4
1807	+ 4,5
Mittelst. v. 10 J.	+ 5,0

Zum Schlusse theile ich noch einige Stellen mit, deren Mittheilung ich dem Herrn *Letronne* zu verdanken habe, und welche sich auf noch frühere Zeiträume beziehen, als die, welche oben erwähnt wurden.

„Wir finden eine ähnliche Fruchtbarkeit (wie „bei Arica und Bactria) am Borysthenes (dem Dnieper) und auf den von dem Ocean bespülten Seiten Galliens; Gegenden, wo keine Weinstöcke „wachsen können, oder wo sie wenigstens keine „Früchte tragen. Wenn es auch auf den mehr mittäglichen Küsten *) und gegen den Bosphorus **) „(Euxinische Meerenge) Weinstöcke giebt, so sind es „äusserst wenige: überdiess müssen sie noch des

*) Die an der Crimm.

**) Die Meerenge von Caffa.

„ganzen Winter durch mit Erde bedeckt seyn. Das-
„selbe gilt von dem mäotischen See; die Fröste sind
„daselbst so stark, daſs einer der Generale des *Mi-*
„*thridates* die Cavallerie der Barbaren gerade an der
„Stelle angriff, wo sie im Sommer durch ein See-
„treffen besiegt wurden *). Auch *Eratosthenes* theilt
„uns eine Inschrift mit, welche sich in dem Tem-
„pel des *Aesculaps* zu Panticapäum auf einer Vase von
„Erz befindet, die durch Kälte zerbrach.“ Strabo
lib. II. pag. 73.

„Die Provinz Narbonne in Gallien bringt die-
„selben Früchte hervor wie Italien; geht man aber
„gegen Norden, an die Sevennen, so verschwinden
„die Oel- und Feigenbäume: alles andere wächst
„daselbst. Eben so ist es mit dem Weinstock, wo-
„von die Früchte sehr schwer reifen, wenn man
„von da vorwärts gegen Narbonne geht.“ Strabo
lib. IV. pag. 178.

Folgende Stelle des *Diodorus Siculus* zeigt, daſs
Gallien sonst ein eben so kaltes Land war, als ge-
genwärtig der Norden von Deutschland ist.

„Gallien ist ein auſserordentlich kaltes Land,
„wo die Winter sehr hart sind; denn wenn in die-
„ser Jahreszeit das Wetter neblich ist, so fällt Schnee
„in Uebermaaſs statt Regen, und wenn es heiter ist,
„so bedeckt sich alles mit Reif und Eis; die Flüsse
„gefrieren, und das Eis dient statt Brücken um über-
„zusetzen, und trägt dann nicht nur eine geringe
„Zahl Fuſsgänger, sondern zahlreiche Armeen, mit
„ihren gepackten Wägen, können ohne Besorgniſs
„darüber hingehen.“ Diod. Sic. lib. V. §. 25.

*) Die Zeit dieses Vorfalls ist nicht genau bekannt: er gehört in das erste Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung.

Ueber eine neue bei der Behandlung der Harnsäure durch die Salpetersäure erhaltene Säure.

Aus dem Französischen *) übersetzt vom Dr. *Kapp*.

Um diese Säure rein zu erhalten, macht man, nach Dr. *Gaspard Brugnatelli*, eine Mischung von Salpetersäure und Harnsäure, die man so lange stehen läſst, bis sich die in der Flüssigkeit schwebenden gelben Flocken am Boden des Gefäſses sammeln. Man klärt dann die Flüssigkeit ab, sammelt den festen Theil auf ein Filter und trocknet ihn so viel als möglich. Hat man ihn hierauf im Wasser aufgelöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung ausgesetzt, so erhält man die neue Säure in sehr schönen Krystallen.

Chlorin, Jodin und Sauerkleesäure können mit der Harnsäure ebenfalls die neue Säure erzeugen. Man bringe Harnsäure in eine mit Chloringas angefüllte Flasche; die Säure wird sich zersetzen und daraus eine Substanz hervorgehen, welche die Haut sehr lebhaft röthet. Eben so wird man in einer Mischung von Harnsäure mit Jodin oder Sauer-

*) Annal. de Chim. et de Phys. Tom. VIII. Juin 1818 pag. 201.

kleesäure vermittelst der Wärme eine offenbare Zersetzung sich bilden sehen, und Rückstände von hoch rother Farbe erhalten. Die Erscheinungen der Farbe zeigen die Bildung der neuen Säure an.

Kennzeichen der neuen Säure. Ihre Krystalle sind farblose, vollkommen durchsichtige Rhomboïden; ihr Geschmack ist anfangs stechend, wird aber in der Folge süfslich. Dem Sonnenlicht ausgesetzt werden sie roth; in der Wärme verknistern sie und färben sich gleichfalls roth; der Luft ausgesetzt efflorésciren sie, verlieren ihre Durchsichtigkeit und werden weifs. Wenn sie alles ihr Wasser verloren haben, färbt sie das Sonnenlicht nicht mehr und die Wärme zerstört sie, ohne dafs sie eine rothe Farbe annehmen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht im Wasser und im Alkohol auf, ohne deren Durchsichtigkeit zu trüben, oder ihnen eine Farbe mitzutheilen. Die wässerige Auflösung hat einen süssen Geschmack, und keinen Geruch, erhält ihn aber mit der Zeit, so dafs sie also einiger Veränderung unterworfen ist; sie röthet übrigens die blauen Pflanzenfarben, und Kalkwasser entdeckt darin die geringste Quantität Säure.

Die Auflösung der neuen Säure krystallisirt vom neuen ohne sich zu verändern durch freiwillige Verdunstung; wendet man aber Wärme an, so verdichtet sie sich zu einer Materie von schöner rother Farbe, welche in der Auflösung im Wasser lebhafter wird und eine grofse Quantität desselben färben kann. Die flüssige Säure färbt ebenfalls die Haut und andere Körper roth und bei weitem schneller, als es die gewöhnliche Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure thut.

Die in ihrer Auflösung im Wasser gefärbte neue Säure kann ihre Farbe durch die Wärme verlieren; unterwirft man sie der Destillation, so giebt sie eine schwach rosenfarbene Flüssigkeit, von einem süfslichen Geschmack, welche Kalkwasser nicht trübt.

Dieselbe Säure entfärbt sich von selbst in einer mehr oder weniger langen Zeit; sie bildet gewöhnlich weifse Flocken; liefs man aber, während der Färbung der Säure, die Wärme zu lang einwirken, so wechselt sie viel leichter die Farbe und wird gelb.

Die neue Säure trübt das Kalkwasser sehr stark; durch sehr schwache Säuren, wie z. B. durch Kohlensäure, verschwindet der Niederschlag. Derselbe Niederschlag zersetzt sich schnell an der Luft und erzeugt kohlensaurem Kalk. Die neue Säure verbindet sich mit dem Baryt wie mit dem Kalk, zersetzt sehr schnell Schwefelbaryt und bringt eine violette Farbe hervor.

Die Verbindung der neuen Säure mit dem Kalk hat einen sehr süssen Geschmack; sie schlägt die Blei- und Silberauflösungen zu einer weifsen Masse nieder und färbt die Eisenauflösungen blau, ohne sie zu präcipitiren. Sie verändert sich sehr schnell, und geht aus dem neutralen Zustand und selbst aus dem etwas alkalischen in den säuerlichen über. Am Lichte verändert sie sich noch schneller, wird sogleich gelb und trocknet hierauf zu einer hochrothen Masse ein, welche sich im Wasser auflöst und ihm ihre schöne Farbe mittheilt u. s. w. (Giornale di Fisica etc. decade seconda I. 117.).

Die Entdeckung dieser Säure, deren vorzüglichste Eigenschaften wir hier nach dem Dr. *Brugnatelli* angegeben, ist im Institute zu Mailand in der Sitzung vom 12. März mitgetheilt worden.

So eben haben wir aber auch das Julius-Heft der Annals of Philosophy erhalten, in welchem sich die Ankündigung einer der königlichen Societät am 11. Juni vom Dr. *Prout* vorgelegten Abhandlung findet, die ebenfalls die Entdeckung einer in der Behandlung der Harnsäure durch Salpetersäure erhaltenen Säure zum Gegenstand hat. Nach den Versuchen des Dr. *Brugnatelli* hatten wir uns keinesweges von dem Daseyn einer neuen Säure überzeugt; wir sind es aber nun ganz nach denen des Dr. *Prout*. Die von jedem dieser Chemiker erhaltenen Säuren sind sehr verschieden, und die vom Dr. *Brugnatelli* scheint uns nicht rein zu seyn. Hier das Nähere über die Säure des Dr. *Prout*.

Die schön purpurfarbene, durch die Wirkung der Salpetersäure und der Wärme auf Harnsäure erzeugte Substanz war schon seit längerer Zeit den Chemikern bekannt. Dr. *Prout* zeigt nun, dafs diese Substanz eine Zusammensetzung einer besondern Säure mit Ammoniak ist.

Diese Säure, die man auch in der Behandlung der Harnsäure durch Chlorin oder Jodin erhält, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, schön purpurrothe Verbindungen mit Alkalien und kalischen Erden zu bilden; daher der Name Purpursäure (acide purpurique), welcher für sie dem Dr. *Prout* vom Dr. *Wollaston* vorgeschlagen worden.

Die Purpursäure kann vom purpursauren Ammoniak durch Schwefel- und Salz-Säure geschie-

den werden. Sie erscheint gewöhnlich in der Gestalt eines hellgelben Pulvers. Sie ist im Wasser höchst unauflöslich, hat folglich keinen Geschmack und färbt nicht Lackmuspapier, obgleich sie die kohlensauren Alkalien vermittelst der Wärme sehr schnell zersetzt. Sie ist in concentrirten mineralischen Säuren und in kalischen Auflösungen auflöslich, aber nicht so allgemein in verdünnten Säuren. Im Alkohol ist sie unauflöslich. Der Luft ausgesetzt nimmt sie eine Purpurfarbe an, wahrscheinlich, weil sie Ammoniak anzieht. Der Wirkung der Wärme unterworfen zersetzt sie sich und giebt kohlensaures Ammoniak, Blausäure und ein wenig öhlähnliche Flüssigkeit. Mit Kupferoxyd verbrannt fand man sie zusammengesetzt aus:

Wasserstoff	4,54
Kohlenstoff	27,27
Sauerstoff	36,36
Stickstoff	31,81.

Die purpursauren Alkalien bilden alle, wie schon gesagt, Auflösungen von einer schönen Purpurfarbe. Sie krystallisiren auch, und ihre Krystalle besitzen einige merkwürdige Eigenschaften. Purpursaures Ammoniak krystallisirt in vierseitigen Prismen, die im durchgehenden Licht hoch granatenroth aussehen; im reflectirten Licht hingegen erscheinen zwei entgegengesetzte Flächen schön grün, während die zwei andern entgegengesetzten ihre natürliche Farbe behalten. Diese sonderbare Eigenschaft scheint auch andern purpursauren Alkalien anzugehören. Die purpursauren Metallsalze sind im Allgemeinen durch ihre Auflöslichkeit und die Schönheit ihrer Farben merkwürdig. Der pur-

pursaure Zink ist schön goldgelb, das purpursaure Zinn ist perlweiſs; die übrigen Purpursalze haben eine mehr oder weniger rothe Farbe.

Dr. *Prout* meint, es sey wahrscheinlich, daſs die Purpursäure die Base mehrerer thierischer- und Pflanzen-Farben bilde. Die Nelkenfarbe im Urinabsatze der Fieberkranken scheint vom purpursaurem Ammoniak herzurühren. *Prout* glaubt auch, man werde einige dieser Salze in der Malerei und sogar in der Färberei anwenden können; denn sie scheinen starke Verwandtschaften zu haben, hauptsächlich für die animalischen Substanzen. (Annals of Philosophy XII. 68.)

Analyse einer im Königreiche Neapel und in den beiden Calabrien mit dem Regen niedergefallenen rothen Erde.

Von

Luigi SEMENTINI.

Mitgetheilt aus dem Italienischen in den Annales de Chim. et de Phys. Tom. VIII. Juin 1818. p. 206. und hieraus übers. vom Dr. *Kapp*.

Am 14. März 1815. bemerkten die Einwohner von Gerace, daſs sich, vermöge eines seit zwei Tagen wehenden Ostwindes, eine dicke Wolke vom Meere nach dem Lande zu bewege. Um 2 Uhr Nachmittags legte sich der Wind; allein die Wolke bedeckte schon die benachbarten Berge und begann, die Sonne zu verdunkeln; ihre anfangs blaſsrothe Farbe wurde sodann feuerroth. Die Stadt wurde nun in so dicke Finsterniſs eingehüllt, daſs man gegen vier Uhr hin im Innern der Häuser Licht anzünden muſste. Das Volk, erschrocken ob der Dunkelheit und über die Farbe der Wolke, strömte haufenweis in die Hauptkirche, um zu beten. Die Dunkelheit vermehrte sich in jedem Augenblick und der ganze Himmel war feuerroth; der Donner fing an zu rollen und das Meer, obgleich sechs

Meilen von der Stadt entfernt, vermehrte den allgemeinen Schrecken noch durch sein Toben. Sodann fielen nach und nach große röthliche Regentropfen zu Boden, welche einige für Blutstropfen, andere für Feuertropfen hielten. Endlich mit anbrechender Nacht fing der Himmel an sich zu erhellen, der Blitz und Donner hörten auf, und das Volk kehrte zu seiner gewöhnlichen Ruhe zurück *).

Ohne eine solche Volksbewegung und mehr oder weniger abweichend fand dieselbe Erscheinung eines Regens von rothem Staub nicht allein in den beiden Calabrien, sondern auch am entgegengesetzten Ende von Abruzzo Statt.

Dieser Staub hat eine gelbe Kandelzuckerfarbe, und einen etwas erdigen Geschmack; er ist fettig anzufühlen, so fein er auch ist, obgleich man darin mit der Lupe kleine harte, Augit ähnliche Körper entdeckt, welche ihm jedoch nicht eigenthümlich sind, sondern ihm nur zufällig beim Aufsammeln vom Boden beigemischt werden. Die Wärme färbt ihn braun, dann schwärzt sie ihn gänzlich, und zuletzt röthet sie ihn, wenn sie noch mehr verstärkt wird. Nach der Wirkung der Wärme gewahrt selbst das unbewaffnete Aug eine Menge kleiner glänzender gelber Glimmer-Blättchen, nun erfolgt kein Aufbrausen mehr mit Säuren und ohngefähr ein Zehntheil des Gewichts ging verloren. Die specifische Schwere dieses Staubs, wenn er von darin enthaltenen harten Körpern gereinigt ist, beträgt 2,07; zusammengesetzt ist er aus:

---

*) Vergl. Bd. IX. S. 219. dieses Journals.

Kieselerde	. . . .	33,0
Thonerde	. . . .	15,5
Kalk	. . . . . .	11,5
Chrom	. . . . .	1,0
Eisen	. . . . .	14,5
Kohlensäure	. . .	9,0
		84,5.

Der Verlust rührt von einer harzigen gelblichen Substanz her, die man erhält, wenn man den Staub durch Alkohol behandelt und ihn zur Trockene verdunsten läſst: das Gewicht des Rückstandes entsprach beiläufig dem in der Analyse gefundenen Verlust. Dieser Harzstoff giebt dem Staube die Eigenschaft mit Salpeter zu verpuffen. (Giorn. di Fisica etc. decade seconda I. 28.)

Dieselbe Zeitschrift, S. 32., enthält eine Nachricht vom Dr. *Lavagna* über einen Erdregen, welcher in der Nacht vom 27. auf dem 28. October 1814. zu Caneto, im Thal von Oneglia, Statt hatte. Diese Erde, deren Farbe dem Ziegelpulver ähnlich war, bedeckte die Blätter der Bäume und der Gesträuche, so wie die Dächer der Häuser. Am folgenden Tag fiel ein sehr feiner Regen, der nach und nach den auflöslichsten und am wenigsten gefärbten Theil wegnahm, und damit den andern in den hohlsten Theilen der Blätter anhäufte. Sehr schön war der Anblick, als sich nach dem Aufhören des Regens hier und da auf den Blättern mehrerer krautartigen Pflanzen, besonders auf denen des Kohls, kleine Theilchen rother Erde sammelten, deren Glanz durch die sie bedeckenden

Wassertropfen sehr erhöht ward. Man hatte gesagt, dafs der Kohl z. B., mit rothem Blut besprengt gewesen sey, dessen obenschwimmendes Serum sich vom Coagulum abgesondert habe. Dr. *Lavagna* fragt hiebei, ob man in dieser Erscheinung nicht die Quelle der berüchtigten Blutregen suchen müsse, dieser Unglück bedeutenden Anzeigen im Alterthum, welches man als ein Wunder ansah. Die Erde, welche er gesammelt hatte, war gröfstentheils thonig; er nimmt daher an, dafs sie durch Südwinde, welche gerade in der Nacht des Erdregens wehten, herbeigeführt worden sey.

Ueber eine neue von J. Henderson in den Stengeln der Rhabarber entdeckte Säure.

(Nach einem Auszug aus den Annales von *Thomson* N. XLVI. p. 247. übersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique Bd. III. S. 406. vom Dr. *Hofmann*.)

Hr. *Henderson* erhielt diese Säure, indem er den Saft der Stengel oder der Blattrippen der Rhabarbar auspreſste, ihn mit Kreide sättigte und hierauf die neue Säure mittelst Schwefelsäure von dem Kalke trennte. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind:

1) Sie krystallisirt in Nadeln, ist in zwei Theilen Wasser auflöslich und zerflieſst ein wenig an der Luft.

2) Sie bildet mit Kalk und Bleioxyd unauflösliche Salze; mit Kupferoxyd ein schwerauflösliches Salz.

3) Sie bildet mit den Oxyden des Eisens, des Zinks, des Zinns, des Wismuths und des Arseniks auflösliche und gröſstentheils krystallisirbare Salze, und löst sehr wenig vom Spieſsglanzoxyd auf.

4) Sie wirkt auf das Quecksilber im Metallzustande und bildet mit seinem Oxyd ein Salz, des-

sen Krystalle mit denen der Kleesäure einige Aehnlichkeit haben.

Dieses sind die hauptsächlichsten Merkmale, welche man aus den Versuchen des Hrn. *Henderson* ableiten kann. Sie lassen noch viel zu wünschen übrig, um die Existenz einer neuen Säure in den Stielen der Rhabarber zuzulassen, und es scheint uns vielmehr, dafs die Säure des Hrn. *Henderson* mit der Kleesäure grofse Aehnlichkeit habe, deren Vorkommen *Scheele* schon längst in den Wurzeln dieser Pflanze nachgewiesen hat. Das einzige Merkmal, welches uns berechtigen könnte, sie als eine neue Säure zu betrachten, ist die Wirkung, die sie auf das Quecksilber im Metallzustande ausübt; aber wir erlauben uns, dieses Merkmal so lange in Zweifel zu ziehen, bis es besser bestätigt ist, denn es wäre sehr auffallend, dafs eine Pflanzensäure das Quecksilber angriffe, welches der Einwirkung der mit etwas Wasser verdünnten Schwefelsäure oder der Hydrochlorinsäure widersteht; übrigens geht aus der Abhandlung des Hrn. *Henderson* hervor, dafs ihr Verfasser sehr wenig Geschicklichkeit im Experimentiren besitze.

Beobachtungen über die Natur der in den Stengeln der Rhabarber (Rheum rhaponticum) enthaltenen Säure.

Von

J. L. LASSAIGNE.

(Aus den Annales de Chimie et de Physique Bd. VIII. p. 402. übers. vom Dr. *Hofmann*.)

Hr. *Henderson* machte im Jahr 1816. seine Versuche über die Säure der Rhabarberstengeln bekannt, in der Absicht, sie als eine eigenthümliche Säure aufzustellen. Da meines Wissens noch niemand die Arbeit dieses englischen Chemikers geprüft hat, so habe ich zu diesem Ende einige Versuche angestellt. Ich habe in einem porcellänenen Mörser eine gewisse Quantität von Stengeln und Blattrippen des rheum rhaponticum gestoſsen, darauf ausgepreſst und den Saft sogleich durchgeseiht. Er war durchsichtig, schwach rosenroth und von saurem Geschmack.

Kalkwasser und Barytwasser bewirkte darin eine Menge weiſsen Niederschlags. Eine Auflösung von schwefelsaurem und salzsaurem Kalk wurde, mit einem Theile des Saftes gemischt, in Kurzem getrübt, und es präcipitirte sich ein weiſses Pulver,

welches aus Kalk mit einer Pflanzensäure bestand, wie dieses beim Safte des Sauerampfers der Fall ist.

Die Auflösung von salzsaurem und schwefelsaurem Kupfer liefs ein weifs-bläuliches Pulver fallen.

Man kann schon aus diesen ersten Versuchen schliefsen, dafs die in den Stengeln der Rhabarber enthaltene Säure grofse Verwandtschaft zum Kalk hat, indem sie ihn aus seinen Verbindungen mit Schwefelsäure und Salzsäure herausreifst.

Hr. *Henderson* sättigt, um die Säure im freien Zustande zu erhalten, sogleich den Rhabarbersaft mit kohlensaurem Kalk; das so gewonnene unauflösliche Salz wird durch eine hinreichende Menge Schwefelsäure zerlegt und durch Abdampfung der Flüssigkeit erhält er eine eigenthümliche Säure, welche in kleinen weifsen Nadeln wie Schnee krystallisirt.

Indem Hr. *Henderson* die Verbindungen dieser Säure mit den Oxyden und den Metallen untersuchte, beobachtete er eine merkwürdige Eigenschaft, nämlich das Quecksilber anzugreifen, es aufzulösen und mit seinem Oxyde ein in Nadeln krystallisirbares Salz zu bilden, unstreitig eine Eigenschaft, wodurch sie sich von allen bekannten Pflanzensäuren unterscheiden würde.

Indem ich die Verfahrungsart des Hrn. *Henderson* verfolgte warf ich in den bis auf 55° erhitzten Rhabarbersaft kohlensauren Kalk, bis nach Beendigung alles Aufbrausens beständig umrührend; jetzt tauchte ich Lackmuspapier hinein und sah mit Erstaunen, dafs es sich röthete: vergebens fügte ich kohlensauren Kalk hinzu, ohne den Saft völlig sättigen zu können, was Hr. *Henderson* nicht beobach-

tet hatte. Dieser Umstand beweifst offenbar, dafs der Rhabarbersaft zwei Säuren enthält, eine, welche durch kohlensauren Kalk nicht gesättigt werden kann, und eine andere, welche dieses Salz zersetzt mit seiner Base ein unauflösliches Salz bildend.

Ich richtete jetzt meine Aufmerksamkeit auf dieses Salz, welches die eigenthümliche Säure enthalten sollte. Ich zweifelte sehr, sie durch Zersetzung ihrer Verbindung mit dem Kalk mittelst Schwefelsäure erhalten zu können; denn diese Säure hat, wie ich weiter oben bemerkt habe, eine gröfsere Verwandtschaft zum Kalk, als die Schwefelsäure. Und in der That bestätigte dieses auch die Erfahrung; denn nachdem ich eine Portion davon mit Schwefelsäure behandelte, deren Wirkung ich durch die Hitze unterstützte, sammelte ich den weifsen Niederschlag, welcher, hätte eine Zersetzung Statt gefunden, aus schwefelsaurem Kalk bestanden haben müfste; aber bei der Untersuchung fand ich bald, dafs es das vegetabilische Salz war, denn durch die Calcination habe ich ihn ganz und gar in kohlensauren Kalk und durch eine stärkere Hitze in Aetzkalk verwandelt. In der Flüssigkeit habe ich alle angewandte Schwefelsäure, mit etwas schwefelsaurem Kalk verbunden, wieder gefunden.

Um endlich diese Säure zu erhalten, nahm ich zu einem Verfahren meine Zuflucht, dessen Genauigkeit von den berühmtesten Chemikern erprobt ist. Ich brachte nämlich das Kalksalz in eine Phiole mit doppelt so viel reinem kohlensauren Kali und dreisig mal so viel destillirtem Wasser; ich liefs das Ganze $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch sieden, und dann filtrirte ich, um den aus dieser doppelten

Zersetzung hervorgehenden kohlensauren Kalk zu sammeln. Ich sättigte sorgfältig die durchgeseihte Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure und liefs sie darauf sieden, um die kleine Quantität Kohlensäure, welche noch darin verweilen konnte, auszutreiben. Diese Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von essigsaurem Blei gemischt, welches darin einen weifsen flockigen Niederschlag bewirkte, der gesammelt und mit siedendem Wasser ausgewaschen, unter Wasser gebracht und der Einwirkung eines Stromes von geschwefeltem Wasserstoffgas ausgesetzt wurde. Nachdem das schwefelsaure Blei durch die Filtration entfernt worden war, erschien die Flüssigkeit farblos und von einem sehr sauren Geschmack; abgedampft und an einem kühlen Ort gestellt, bildeten sich darin, im Verlauf einer halben Stunde, lange durchsichtige Prismen, von einem sehr sauren Geschmack. Die Mutterlauge gab, bei einer wiederholten Concentration, Krystalle von derselben Gestalt.

Eigenschaften dieser Säure.

1) Sie wird an der Luft nicht verändert.

2) Sie ist ungefähr in 2½mal so viel kaltem Wasser auflöslich.

3) Die Auflösung wird durch Kalkwasser als ein weifses Pulver niedergeschlagen, wie die Auflösung der Kleesäure.

4) Schwefelsaurer und salzsaurer Kalk werden durch diese Säure als ein weifses sehr feines Pulver niedergeschlagen, eben so wie mit Kleesäure.

5) Das schwefelsaure und salzsaure Kupfer geben, mit dieser Säure gemischt, zum Niederschlag

ein weifsbläuliches Pulver, was eben auch die Kleesäure mit diesen Solutionen bewirkt.

6) Salpetersaures Silber wird als weifses Pulver gefällt.

7) Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt in weifsen gelatinösen Flocken zu Boden. Ganz so verhält sich zu diesen beiden Salzen die Kleesäure.

8) In einer kleinen an einem Ende geschlossenen Glasröhre erhitzt, sublimirte sich diese Säure beinahe gänzlich an den oberen Theil der Röhre in der Gestalt schöner Nadeln. Dieselbe Erscheinung findet bei der Kleesäure Statt.

9) Endlich bildet diese Säure mit den Kalien und Metalloxyden Salze, welche sich in ihren physisch-chemischen Eigenschaften von den durch Kleesäure gebildeten in nichts unterscheiden.

10) Eine gewisse Quantität von aus Zinnober reducirtem Quecksilber wurde mit einer concentrirten Auflösung dieser Säure erhitzt; aber ich habe kein Atom Quecksilber auflösen können, obgleich das Sieden lange Zeit fortgesetzt wurde.

Nach diesen Versuchen scheint es, dafs die vom Hrn. *Henderson* erhaltene Säure nicht rein war, dafs sie nicht als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden darf, wie dieser Chemiker es angekündigt hat, sondern dafs sie alle Eigenschaften der Kleesäure besitzt.

Ueber Phosphorwasserstoffgas.

(Auszug eines Briefs von *Dalton* an die königliche Akademie der Wissenschaften, übersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique. Januar 1818.)

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit Phosphorverbindungen, und vorzüglich mit Phosphorwasserstoffgas. Ich habe Ursache zu glauben, dafs alles, was über dieses Gas bekannt geworden, mangelhaft und unrichtig ist, und dafs es nur eine einzige Art Phosphorwasserstoff giebt. Die Verschiedenheiten entstehen blofs durch mehr oder weniger *freies* Wasserstoffgas, welches ihm beigemengt ist. Man kann es aus Phosphorkalk oder Phosphorbaryt sehr rein erhalten, wenn man *Thomson's* Verfahren befolgt*). Hier die vorzüglichsten Eigenschaften desselben:

„Seine Dichtigkeit ist ohngefähr 1,1, die der gemeinen Luft als Einheit angenommen."

„Das Wasser verschluckt den 8ten Theil seines Volumens; man kann es durch Erhitzen oder durch eine andere Gasart daraus entwickeln, aber nicht ohne dafs sich ein Theil davon zersetzt."

*) Dieses Verfahren besteht darin, eine kleine Retorte mit durch Salzsäure gesäuertem Wasser zu füllen, und den Phosphorkalk hinein zu werfen.

„Ein Maafstheil dieses Gases erfordert 2 Maafstheile Sauerstoffgas, um vollkommen zu verbrennen.“

„Drei Maase durch Elektricität oder Kalimetall zersetzt, liefern 4 Wasserstoffgas.“

„Vom salzsauren Kalk wird das Phosphorwasserstoffgas verschluckt und zersetzt, während aller damit vermengter freier Wasserstoff zurückebleibt: folglich kann man dadurch leicht seinen Grad von Reinheit bestimmen.“

„Halogengas verbrennt das Phosphorwasserstoffgas und das Hydrogen zugleich, wenn letzteres nicht zu reichlich damit vermengt ist, in welchem Fall es allein verbrennt.“

„Das Phosphorwasserstoffgas mit Salpetergas in dem Verhältnifs 1 zu 2, oder zu 6 vermischt, verpufft mit vielem Glanze vermittelst einer oder mehrerer elektrischer Funken. Das genaue Verhältnifs ist ohngefähr 1 zu $3\frac{1}{2}$. Wenn nicht genug Salpetergas vorhanden, so bleibt Wasserstoff zurück: wenn im Gegentheil Phosphorwasserstoff mangelt, so findet sich Sauerstoff im Rückstande. Das Gemisch beider Gase verbrennt auch *langsam*, nämlich in ohngefähr einer Stunde: der Phosphorwasserstoff verschwindet und das Salpetergas wird in oxydirtes Stickgas und in Stickstoff verwandelt; zuweilen erleidet jedoch das Gemisch keine Veränderung, selbst nach einigen Stunden. Die Ursache dieser Unbestimmtheit habe ich noch nicht gefunden.

Bemerkung
über
die Unveränderlichkeit des Siedepunctes bei Flüssigkeiten.

Von
J. L. GAY-LUSSAC.

Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique von *S. Haas* Mitgliede der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen *).

In den Memoires de l'Academie de Berlin vom Jahr 1785. p. 2. und Annales de Chimie X. 49. finden sich Versuche des Hrn. *Achards*, um zu entscheiden: ob der Wärmegrad des reinen siedenden Wassers beständig, unveränderlich und, aufser dem Druck der Atmosphäre, von jedem andern Umstand unabhängig sey.

Die vorzüglichsten Folgerungen aus diesen Versuchen sind:

1) dafs das in einem Metallgefäfs siedende Wasser keinen beständigen Wärmegrad annimmt; sondern, dafs im Gegentheil, auch bei unausgesetztem Sieden des Wassers, der Wärmegrad desselben sich immerwährend verändert, und dafs diese Veränderung hauptsächlich von der Einwirkung der Luft,

*) d. v. H.

sowohl auf die Wände des Gefäfses, als auf die Oberfläche des Wassers, herrührt; während das in einem Glasgefäfs siedende Wasser einen beständigen und bestimmten Wärmegrad hat, ohne dafs die Einwirkung der äufsern Luft auf die Wände des Gefäfses irgend eine Veränderung hervorbringt;

2) dafs die Natur des Gefäfses keinen Einflufs auf den Grad der Wärme hat, welchen das Wasser beim Sieden darin annimmt.

Die erste Folgerung scheint mir unrichtig, in Beziehung auf den Einflufs der Luftbewegung auf die Wände des Glasgefäfses; denn es ist schwer zu begreifen, wie, während dieser Einflufs bei Metallgefäfsen sehr merklich ist, er bei Glasgefäfsen ganz verschwinden solle. Ich will mich jedoch dabei nicht aufhalten, weil die Versuche des Hrn. *Achard*, da sie in Gefäfsen von verschiedener Weite und mit ungleichen Mengen Wassers unternommen wurden, keine hinreichende Gleichheit der Umstände darbieten.

Die zweite Folgerung: dafs die Natur der Gefäfse keinen Einflufs auf den Wärmegrad des darin siedenden Wassers hat, ist gar nicht zulässig. Hr. *Achard* sah zwar einigemale Wasser in einem Glasgefäfs bei einem höhern Grad sieden als in Metallgefäfsen, aber da dieser Unterschied sich nicht beständig zeigte, so sah er ihn als zufällig an.

Bereits vor einigen Jahren fand ich, dafs ein Thermometer, worauf der Punct von 100°, innerhalb eines in einem blechernen Gefäfs kochenden Wassers, bestimmt worden war, sich nicht unter gleichen Umständen auf demselben Punct in einem Glasgefäfs erhielt. Der Unterschied, den ich be-

merkt hatte, belief sich auf mehr als einen Grad; und da ich ihn keiner andern Ursache als der Natur der Gefäſse beimessen konnte, schloſs ich, daſs das Wasser in einem metallenen Gefäſse eher siede, als in einem gläsernen. (Annales de Chimie, Vol. LXXXII. pag. 174.)

Hr. Prof. *Muncke* in Heidelberg fand dieses Resultat wichtig genug, um es einer Prüfung zu unterwerfen. Er unternahm mit Hrn. *Gmelin* eine Reihe von Versuchen in Gefäſsen von verschiedener Natur, aber gröſstentheils von beinahe gleicher Form; jedoch die Resultate waren, wie er sagt, meiner Beobachtung gar nicht günstig.

Diese Behauptung überraschte mich anfangs, denn ich hatte häufig Gelegenheit gehabt meine Beobachtung zu bestätigen und Anwendungen davon zu machen; aber meine Ueberraschung verschwand, nachdem ich die Resultate des Hrn. *Muncke* verglichen hatte.

In der That, in der ersten Reihe seiner Versuche, wo das Thermometer den Boden des Gefäſses berührte, zeigte das siedende Wasser 1°,1 mehr, in Gefäſsen von grünem Glas, von Faience und von gewöhnlicher Erde, als in Gefäſsen von Platina und Silber. In der zweiten Reihe, wo das Thermometer den Boden des Gefäſses nicht berührte, gerieth das Wasser in Gefäſsen von Glas und Faience immer viel später ins Kochen, als in metallenen, und das Mittel aus allen Resultaten, deren Uebereinstimmung überdieſs wenig befriedigend ist, bestätigt vollkommen meine Beobachtung.

Meine Absicht war übrigens nicht ein absolutes Maaſs anzugeben für den Unterschied, welcher zwi-

schen den Siedpuncten des Wassers in einem metallenen, oder gläsernen Gefäſs Statt finden kann; ich glaube, im Gegentheil, daſs er sich verändere nach der Natur eines jeden Körpers, und bei gleichem Körper nach der Beschaffenheit seiner Oberfläche; denn es ist wahrscheinlich, daſs er zugleich von der wärmeleitenden Eigenschaft und von der Glätte der Oberflächen abhängt. Da es hier mein Hauptzweck ist, eine Anwendung, welche ich schon seit langer Zeit von der Eigenschaft der Flüssigkeiten machte, in metallenen Gefäſsen eher zu sieden als in gläsernen, hier zur Kenntniſs zu bringen, nämlich das Uebersteigen zu vermeiden, so schreite ich zur Darstellung einiger besonderer Umstände, deren Beachtung mir nicht unwichtig scheint.

Wenn man Wasser in einer zur Hälfte damit gefüllten Retorte im Sieden unterhält, so hört man ein sehr starkes Geräusch, welches anzuzeigen scheint, daſs das Sieden mühsam vor sich geht; die Dampfblasen sind sehr groſs, kommen nur an einigen Puncten hervor, und ein in das Wasser getauchtes Thermometer erleidet häufige Veränderungen. Nachdem ich das Glasgefäſs mit einem Gefaſs von weiſsem Blech vertauscht hatte, ward das Geräuch weniger merklich, die Dampfblasen kleiner aber zahlreicher, die Veränderungen des Thermometers waren minder beträchtlich und der Siedpunct minder erhöht. Man kann sich auf eine sehr einfache und geschwinde Weise davon überzeugen, wenn man, während das Wasser in einer Glas-Retorte siedet, einige Portionen Eisenfeile hineinwirft; augenblicklich wird dann das Sieden eben so wie in einem Metallgefäſs vor sich gehen. Nimmt man

statt des Wassers Schwefelsäure, so wird der Unterschied, den man zwischen den Siedpuncten, unter gleichen Umständen, wie bei dem Wasser, beobachtet, sehr auffallend seyn, und oft mehrere Grade betragen.

Es ist zu bemerken, und diefs ist ein wichtiger Punct, dafs, in einem gläsernen Gefäfse nicht nur das Aufwallen später geschieht als in einem metallenen, sondern dafs ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer, besonders bei Schwefelsäure, beträchtlichen Veränderungen unterworfen und selbst über den wahren Siedpunct steigt. Die Flüssigkeit ist alsdann in demselben Fall, als wenn sie in ein Gefäfs geschlossen wäre, worin das freie Aufwallen bei möglichst niedriger Temperatur unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre vor sich gehen würde, wo aber dieses Aufwallen durch aufgehobene Verbindung mit der Luft verzögert wird. Wird diese Verbindung mit der Luft nun wieder hergestellt, so werden plötzlich eine Menge Dämpfe gebildet, im Verhältnifs des Ueberschusses der Temperatur des Wassers zu der seines Siedepunktes; die Temperatur wird im Augenblick auf 100° fallen und es wird eine Art Explosion der Dämpfe Statt finden. Man darf nur erwägen, dafs im zuerst erwähnten Fall die Kraft, welche den Dampf hindert sich zu bilden, eine innere Kraft ist, herrührend von der Cohäsion des Flüssigen, welche der Dampf zu überwinden hat, und von dem Widerstand bei der Veränderung des Zustandes überhaupt, wie bei jeder Art des aufgehobenen Gleichgewichts.

Der Zusammenhang oder die Zähigkeit der Flüssigkeit muſs einen sehr groſsen Einfluſs auf ihren Siedpunct haben; denn man wird leicht begreifen, daſs der Dampf, um sich im Innern der Flüssigkeit zu bilden, zwei Kräfte zu überwinden hat; erstens den Druck, welchen er erleidet, und zweitens den Zusammenhang der flüssigen Theile. Ferner ist es gewiſs, daſs der Dampf eines Korpers, es sey dieser im flüssigen oder festen Zustande, nur gleiche Temperatur vorausgesetzt (wie z. B. der Dampf des Wassers oder des Eises bei 0°) unter diesen Umständen genau dieselbe elastische Kraft hat.

Nach dieser letzten Thatsache kann man sich sehr wohl einen festen und selbst einen flüssigen Körper denken, dessen Dampf, der sich auf seiner Oberfläche bildet, dem Druck der Luft das Gleichgewicht halten kann, während er in seinem Innern eine höhere Temperatur als die seines wahren Siedepunctes annimmt, wenn nur dieser Körper, in einem Gefäſs befindlich, von unten her erhitzt wird, wie man es gewöhnlich mit Flüssigkeiten macht. Es ist klar, daſs hier die Anhängung der Flüssigkeit an das Gefäſs mit einer Zähigkeit derselben verglichen werden kann.

Was ich so eben mit dem Namen des Widerstandes bei Veränderung des Zustandes bezeichnete, ist schwerer auseinander zu setzen. Ich will mich begnügen zu bemerken, daſs die Leitungsfähigkeit für die Wärme und die Natur der Oberfläche mir einen Einfluſs auf den Siedpunct des Wassers auszuüben scheinen.

Wirklich siedet auch, bei übrigens gleichen Umständen, das Waſser weit schneller auf einer

metallenen als auf einer gläsernen Oberfläche, und weit schneller in einem gläsernen Gefäfs, in welches man gestossenes Glas gebracht hat, als in einem das nichts von diesem enthält.

Das Entbinden eines in Wasser aufgelöst enthaltenen elastischen Fluidums ist vollkommen dem Aufwallen einer Flüssigkeit analog. Wenn man eine gährende Flüssigkeit, schäumendes Bier oder Champagner-Wein nimmt, und so lange wartet, bis das Entwickeln der Kohlensäure aufgehört hat, so kann man die Gas-Entbindung sogleich wieder erneuern, wenn man ein Pulver, oder ein Stückchen Papier, oder eine Brodrinde hineinwirft, oder auch, wenn man die Flüssigkeit heftig umrührt. Die Kohlensäure entbindet sich hauptsächlich bei Berührung der Flüssigkeit mit dem Glas, und am häufigsten an jenen Orten der Oberfläche, wo diese rauhe Erhabenheiten hat. Die Blasen, welche von der Oberfläche des Glases kommen, sind anfangs sehr klein, aber sie werden gröfser während des Durchstreichens durch die Flüssigkeit, weil sie dabei die Auflösung in beständiger Bewegung erhalten, was das Entbinden der Kohlensäure sehr begünstigt. Es scheint als wenn sich die Blasen von dem Boden des Glases in gröfserer Menge erhuben als von den Wänden; aber diefs ist eine Täuschung.

Aus dem Vorhergehenden läfst sich die unter dem Namen des Aufstofsen (soubresaut) bekannte Erscheinung leicht erklären. Wenn, durch irgend eine Ursache, die Temperatur einer Flüssigkeit über ihren wahren Siedpunct erhöht wird (über dem, wo die Spannung der Dämpfe dieser Flüssigkeit im leeren Raum dem Druck der Atmosphäre das Gleich-

wicht halten würde), so wird dieser, gewissermaßsen gezwungene Zustand bald gestört werden, sey es durch sein eigenes Uebermaafs, oder durch eine andere Ursache. Augenblicklich wird dann ein Aufstofsen von Dampf entstehen, die Flüssigkeit wird herausgeschleudert, und selbst das Gefäfs aufgehoben werden. Bei der Destillation der Schwefelsäure in gläsernen Gefäfsen zeigen sich diese Erscheinungen besonders, daher auch diese Destillation kaum ohne Zerbrechen des Destillirapparates vorgenommen werden kann, und als eine sehr mühvolle und langsame Arbeit zu betrachten ist. Doch nun, in Folge der Thatsachen, welche ich eben dargelegt habe, kann man sie so leicht, als die des Wassers beenden; es ist nämlich hinreichend, nur einige Stückchen Platinadraht in die Retorte zu bringen. Es wird kein Aufstofsen mehr Statt finden, wenigstens so lange nicht als nicht etwa ein Satz am Boden der Retorte sich befindet; die Säure wird ohne Unterbrechung übergehen, und die Arbeit wird keine besondere Sorgfalt erfordern.

Seit mehreren Jahren wende ich dieses Mittel bei allen Destillationen mit Vortheil an, und Hr. *Robiquet*, dem ich es mittheilte, findet es ebenfalls sehr gut.

Vorstehende Beobachtungen reihen sich ihrer Natur gemäfs an die Gradation der Thermometer, welche mehr Schwierigkeiten darbietet, als man im Allgemeinen glaubt. Ich werde in einem der folgenden Hefte wieder auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Besondere Vorfälle bei

dem Fall einer beträchtlichen Menge vulkanischen Staubes, der auf der Insel Barbados im Mai 1812. Statt fand.

(Uebersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique T. IX. S. 216. vom Dr. *Fabri* Sekretär bei der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen.)

Am Abend des 30. Aprils 1812. hörte man einige Augenblicke lang auf der Insel Barbados Explosionen, die dem Feuern aus Geschütz von schwerem Caliber glichen, so daſs die Garnison des Schlosses St. Anna die ganze Nacht unter den Waffen blieb. Am andern Tag zeigte des Morgens der Horizont des Meeres von Osten eine scharf begrenzte Helle, aber unmittelbar darüber erblickte man eine schwarze Wolke, welche schon den übrigen Theil des Himmels bedeckte, und welche sich selbst bald darauf über den Theil verbreitete, wo man das Licht der Morgendämmerung gewahr wurde. Die Finsterniſs wurde hierauf so stark, daſs es in den Zimmern unmöglich war den Platz der Fenster zu unterscheiden, und daſs im Freien Personen weder die Bäume, neben denen sie sich befanden, noch die Umrisse der nächsten Häuser, ja nicht einmal

ein weißses Schnupftuch erkennen konnten, wenn es 5 Zoll von ihren Augen entfernt war.

Diese Erscheinung wurde durch den Fall einer großsen Menge vulkanischen Staubes verursacht, der von dem Ausbruch eines Vulkans der Insel Sanct Vincent herkam. Diese neue Art von Regen und die tiefe Dunkelheit hörten nur zwischen Mittag und 1 Uhr auf, aber mehrmals vom Morgen an hatte man vermittelst einer Laterne plötzliche Ergiefsungen bemerkt, während welcher der Staub in viel gröfserer Menge fiel.

Die Bäume, welche ein biegsames Holz hatten, neigten sich unter der Last, das Geräusch, welches im Brechen die Aeste von andern Baumarten verursachten, contrastirte auf eine auffallende Art mit der vollständigen Ruhe der Atmosphäre; das Zuckerrohr wurde völlig zu Boden gestreckt, die ganze Insel endlich war mit einer Lage von grünlicher Asche, welche einen Zoll hoch war, bedeckt.

Die relative Lage von Barbados und St. Vincent macht die Erscheinung, welche wir so eben mitgetheilt haben, sehr merkwürdig. Die letztere Insel liegt wie man weifs 20 engl. Meilen östlicher, als die andere. Die Passatwinde blasen in diesen Seestrichen, vorzüglich im April und Mai, gleichmäfsig und ohne Unterbrechung von Westen her mit einer leichten Abweichung gegen Norden. Man mufs also annehmen, dafs der Vulkan auf St. Vincent die ungeheure Menge von Staub, welcher auf Barbados und das benachbarte Meer niederfiel, nicht allein bis zu einer Höhe wo die Passatwinde nicht mehr bemerkbar wurden, sondern auch wo ein gerad entgegengesetzter Luftzug Statt fand, empor-

geworfen haben. Es ist diefs übrigens leicht einzusehen, wenn man die Erklärung annimmt, welche der gröfste Theil der Physiker von den Passatwinden giebt, dafs beständig zwischen den Tropen ein höherer Luftstrom, welcher von Osten nach Westen gerichtet ist, Statt findet, ganz wie derjenige war, welcher am 1ten Mai vulkanischen Staub von St. Vincent nach Barbados brachte; und es können also die Thatsachen, welche für das Daseyn eines solchen Stroms sprechen, zur Begründung der Erklärung, um die es hier zu thun ist, angeführt werden.

Wir haben das hier Angeführte aus einer englischen Sammlung genommen, wovon monatlich ein Heft, unter folgendem Titel erscheint: The Edinburgh Monthly Magazin. Hier ist die chemische Analyse des erwähnten Staubes, wie sie Dr. *Thomson* in dem 4ten Bande seines Journals pag. 235. giebt:

Eisen-Oxyd	1
Kalk-Erde	8
Kiesel- und Thonerde	91
	100.

Ueber
die eben erschienene Schrift
„Lehrbuch der *Stöchiometrie*, oder Anleitung die Verhältnisse zu berechnen, nach welchen sich die irdischen Körper mit einander verbinden; abgefafst vom Professor Dr. *Bischof*. Erl. 1819."

Vom Herausgeber.

Es gereicht dem Herausgeber dieser Zeitschrift zu so gröfserem Vergnügen, die Vollendung dieser Schrift den Lesern anzeigen zu können, da er selbst Zeuge war, mit welcher Hingebung seit fast anderthalb Jahren sich der Hr. Verf. der nicht kleinen Arbeit unterzog, ein gründliches Lehrbuch der Stöchiometrie zu liefern. Hiezu war erforderlich, nicht nur historisch die Quellen, woraus diese Wissenschaft hervorging, zu studieren und genau nachzuweisen, sondern auch kritisch das Einzelne in einem so hypothesenreichen Felde zu prüfen, und dann vorzüglich wo möglich alle genauen, bis jetzt vorhandenen Analysen, zu sammeln und diese nicht blos wie gewöhnlich durch Nennung des Analytikers zu bezeichnen, sondern auch die Stelle nachzuweisen, wo er die Analyse mittheilte, damit man sogleich von der Art des Verfahrens sich unterrichten könne, endlich aber viele besonders der älteren Analysen neu zu berechnen. Glücklicher Weise gehört der Hr. Verf. zu den wenigen Chemikern,

welche gründliche mathematische Kenntnisse zu ihrer Wissenschaft mitbringen, was eine Zeit lang so selten geworden war in Deutschland; daſs eben darum *Richter*, der freylich selbst ganz einfache Dinge durch den Vortrag erschwerte, wie verlassen dastand mit seiner neuen Lehre.

Wenn die alte Pythagoreische Philosophie durch die Zahlen mehr Beziehungen der Dinge zu erforschen und mehr Aufschlüsse über die Natur zu erhalten glaubte, als durch alle Speculationen und Nachforschungen über die materiellen Grundstoffe *): so hat sich solches, nachdem man in der Geschichte der Philosophie lange genug vornehm darüber abgesprochen hatte, in der chemischen Wissenschaft vollkommen als wahr bewährt; und es mögen nun die Philosophen bei den Chemikern in die Schule gehen, um zu lernen, daſs wirklich der Körperwelt eine Zahlenwelt entspricht, ganz so, wie es aussprach jene alte Philosophie oder vielmehr Physik. Denn überhaupt jene alten Weisen waren ernste Naturforscher. Dagegen sind unsere neueren Philosophen entweder in ganz andere Regionen gerathen, und sehen auf dem Gipfel ihrer Speculationen verächtlich auf die Natur herab; oder, was noch schlimmer, wenn sie ja sich befassen mit dem Schauspiele der Natur, so wollen sie bei dem eigenthümlichen Sinne, welchen sie für das Hohe sich angewöhnt haben, auch hier sogleich auf den höch-

*) S. *Aristot.* metaph. I. cap. 5. Der Pythagoreische Ausdruck „die Zahlen seyen die Dinge selbst“ (αριθμους ειναι αυτα τα πραγματα, cap. 6. l. 1. ist darnach zu deuten.

sten Standpunct hinauf, während wir andern, denen zunächst darum zu thun deutlich zu sehen, lieber stehn bleiben auf dem Parterre, das dann freylich nicht selten von oben herab, von jenen Göttern des Schauspielhauses (nach einem Londner Ausdrucke) beunruhiget wird.

Doch zur Sache. Das vor uns liegende Buch zerfällt in vier Abschnitte, und wir wollen von jedem einzeln sprechen, oder lieber Proben mittheilen, die dann für sich selbst sprechen mögen.

I. Abschnitt.

Historisch kritische Darstellung.

Dem Leser wird die Vollständigkeit dieser Geschichte der chemischen Meſskunst und die sorgfältige Nachweisung der Quellen angenehm seyn.

Wir heben besonders heraus, daſs bei der Anführung von *Richters* Arbeiten nicht blos die allgemeine auch in *Berthollets* Statik übergangene Tabelle, welche auf ähnliche Art eingerichtet wie *Daltons* Tafel, (nur daſs Schwefelsäure = 1 gesetzt war) hier mitgetheilt ist, sondern auf *Richters* ganze Lehre Rücksicht genommen wurde, mit Benutzung des Ueberblicks, den *Richter* selbst davon noch in den letzten Jahren seines Lebens in der neuen Ausgabe von *Bourguets* chemischem Wörterbuche gab. Es ist also hier auch von *Richters* Reihen die Rede. Das Urtheil hierüber, vom blos mathematischen Standpunct aus, konnte freylich nicht günstig ausfallen. Indeſs, wenn sich auch nie bey allen künftigen Fortschritten der Chemie mit aller

mathematischen Schärfe solche Reihen nachweisen liefsen, wie Richter sie gesucht hat: so ist doch nicht zu verkennen, dafs schon die Auffassung der Idee und das Streben sie zu verwirklichen, um dadurch die Grenzen jeder möglichen künftigen Entdeckung zu bezeichnen, das Geistvollste war, was je in der chemischen Wissenschaft gedacht und begonnen wurde. Uebrigens ist nicht zu verkennen, dafs mehrere der *Richterischen* Reihen erkünstelt seyen, und dafs es gar nicht schwer, ähnliche der Art zu bilden, wie der Hr. Verf. hier auch für Unmathematiker sehr deutlich zeigt und durch Beyspiele erläutert.

Indefs wir wollen aus diesem ersten Abschnitte der vorliegenden Schrift folgende Probe hervorheben, worin von einem andern Gegenstande die Rede, welcher wenigstens noch nicht für sich und ausführlich in dieser Zeitschrift zur Sprache gebracht wurde, obwohl diefs zu thun schon längst die Absicht war. Der Hauptsache nach ist er freylich kaum irgendwo früher als in dieser Zeitschrift zur Sprache gekommen. Schon im Sommer 1815. (B. 14. H. 1.) hab' ich nämlich zu der Wollastonschen Scale der chemischen Aequivalente zwey andere Scalen der Art gefügt in Beziehung auf das *specifische Gewicht* (Oxygen = 1) und das *Volum der sich verbindenden Körperdifferentiale* (gleichfalls Oxygen = 1). Es wurde damals gezeigt, wie diese Scalen zu gebrauchen, um jedesmal durch zwey derselben eine Zahl auf der dritten zu finden; und der blose Anblick jener Scalen lehrt, dafs (vorausgesetzt die Körper verbinden sich, alle, dem Volumen in Gasgestalt, nach gewissen einfachen Zahlen; wie *Gay-*

Lussac zuerst den Satz aufstellte), die absoluten Gewichte, denen gemäfs sich die Massentheile der Körper verbinden, durch Multiplication der specifischen Gewichte mit sehr einfachen Zahlen (nämlich mit 1 oder 2 oder 4) gefunden werden können.

Im November desselben Jahres 1815 schrieb *Prout* ein ausgezeichneter englischer Arzt, den ich im darauf folgenden Jahre selbst Gelegenheit hatte in London als einen eben so bescheidenen als geistreichen Mann kennen zu lernen, in *Thomsons* Annals anonym einen Aufsatz, den ich schon längst den Lesern in der Uebersetzung mittheilen wollte, und der nun nach dem vom Herrn Professor *Bischof* gegebenen Auszuge vorgelegt werden soll, zusammengestellt zugleich mit dem, was *Meineke*, zum Theile früher als jeder andere, und späterhin *Thomson* über denselben Gegenstand schrieben:

„Auch neue Ansichten über Stöchiometrie traten ans Licht. *Prout*, ein Engländer, suchte das Verhältnifs nachzuweisen, in welchem die specifischen Gewichte der Körper in ihrem gasförmigen Zustande zu den Gewichten ihrer Atome stehen, wobei er zu einigen nicht unwichtigen Resultaten kam *). *Thomson* stellte denselben Gegenstand in einem von einigen hypothetischen Voraussetzungen *Prout's* entkleideten Gewande dar **). Späterhin benützte *Meinecke* eines der aus *Prout's* Untersuchungen sich ergebenden Resultate zur genauern Bestimmung der specifischen Gewichte elastischer Flüssigkeiten ***).“

*) "On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their

Atoms in *Thoms.* Ann. of Philos. 1815. Novemb. VI. 321 — 330. und Correction of a Mistake in the Essay on the Relation between the Specific Gravities etc. ebend. 1816. Febr. VII. 111 — 113. Der anonyme Verf. (durch *Thomson* erfahren wir erst späterhin, dass es *Dr. Prout*) unterwirft mit vieler Bescheidenheit diesen Versuch dem Urtheile der Chemiker. Er hofft, daſs wenn seine Ansichten Bestätigung erlangen sollten, ein neues Licht für die ganze chemische Wissenschaft aufgehen werde. Er gründet seine Untersuchungen auf *Gay-Lussac's* Lehre von den chemischen Voluminibus (§. 37.) und bestimmt darnach die specifischen Gewichte der elementaren Gasarten und anderer elementaren Substanzen im gasförmigen Zustande, (nämlich im eingebildeten, d. h. worin sie in der gewöhnlichen Temperatur nicht existiren können.) Die Bestimmungen der ersteren leitete er aus den bekannten Gewichts- und Volumen-Mischungsverhältnissen jener Gasarten unter einander ab; die der letztern aus den Gewichts-Mischungsverhältnissen der brennbaren Substanzen mit Sauerstoff und unter Voraussetzung einer Hypothese über ihr Volumen-Mischungsverhältniss. Seine Rechnungen gründete er theils auf eigene, theils auf Versuche anderer Chemiker."

Wir lassen hier seine Tafeln, welche eine Uebersicht von den Resultaten seiner Bestimmungen geben, im Auszuge folgen:

Elementare Substanzen.

	Spec. Gew. des Wasserst. = 1.	Gew. eines At., 2 Maaßtheile Wasserst. = 1.		Spec. Gew. des Wasserst. = 1.	Gew. eines At., 2 Maaßtheile Wasserst. = 1.
Wasserstoff	1	1	Sauerstoff	16	8
Kohlenstoff	6	6	Schwefel	16	16
Stickstoff	14	14	Calcium	20	20
Phosphor	14	14	Natrium	24	42

	Spec. Gew. des Wasserst.=1.	Gew. eines At., 2 Maafstheile Wasserst.=1.		Spec. Gew. des Wasserst.=1.	Gew. eines At., 2 Maafstheile Wasserst.=1.
Eisen	28	28 *)	Kalium	40	40
Zink	32	32	Baryum	70	70
Chlorin	36	36	Jodin	124	124
Verbindungen mit Sauerstoff.					
Wasser	9	9	Phosphorsäure	30	30
Kohlenoxyd	14	14	Schweflige Säure	32	32
Oxydirt. Stickgas	22	22	Salpetrige Säure	38	38
Atmosph. Luft	14,4	56	Schwefelsäure	40	40
Euchlorin	44	44	Salpetersäure	54	54
Kalk	28	28	Chlorinsäure	76	76
Kohlensäure	22	22	Jodinsäure	164	164
Salpetergas	15	30			
Verbindungen mit Wasserstoff.					
Kohlenwasserstoffgas	8	4	Salzsäure	18,5	37
Oelerzeugendes Gas	14	7	Hydriodinsäure	62,5	125
Ammoniak	8,5	17	Cyanogen	26	26
Schwefelwasserstoffgas	17	17	Hydrocyansäure	13,5	27
			Chlorocyansäure	31	62
Substanzen bestimmt nach der Analogie.					
Aluminium	8	8	Kupfer	32	32
Magnesium	12	12	Strontian	48	48
Chrom	18	18	Arsenik	48	48
Nickel	28	28 *)	Molybdän	48	48
Kobalt	28	28 *)	Mangan	56	56
Tellur	32	32	Zinn	60	60

*) *Prout* macht darauf aufmerksam, dafs die drei magnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt gleiches Atomgewicht besitzen.

	Spec. Gew. des Wasserst. = 1.	Gew. eines At. a Maafstheile Wasserst. = 1.		Spec. Gew. des Wasserst. = 1.	Gew. eines At. a Maafstheile Wasserst. = 1.
Wismuth	72	72	Quecksilber	100	100
Spiefsglanz	88	88	Blei	104	104
Cerium	92	92	Silber	108	108
Uran	96	96	Rhodium	120	120
Tungstein	96	96	Titan	144	144
Platin	96	96	Gold	200	200

„Man ersieht aus dieser Tafel, dafs die Zahlen aller elementaren Substanzen, der Wasserstoff = 1 gesetzt, durch 4 theilbar sind, ausgenommen der Kohlenstoff, Stickstoff und Barynm, die nur durch 2 theilbar sind, welches, wie *Prout* meint, dahin zu deuten scheint, dafs sie wahrscheinlich durch eine höhere Zahl auszudrücken seyn mögen.“

„*Prout* beschliefst seine Abhandlung noch mit der Bemerkung, dafs, vorausgesetzt die Gültigkeit seiner Hypothese, die πρώτη ὕλη der Alten in dem Wasserstoff als realisirt zu betrachten sey.“

„Sondern wir hier das Wahre von dem Hypothetischen, so ergiebt sich uns, dafs die Uebereinstimmung in den Zahlen, welche die specifischen Gewichte der Körper im *gasförmigen* Zustande (d. h. in welchem sie in der gemeinen Temperatur wirklich existiren können) und die relativen Gewichte ihrer Atome ausdrücken, aus der atomistischen Theorie *Dalton's* und aus der Lehre von den chemischen Voluminibus *Gay-Lussac's* nothwendig folgen. Durch folgende Darstellung wollen wir die Sache deutlich zu machen suchen.“

„Es bezeichne

S und s die specifischen Gewichte zweier Körper

A und a ihre absoluten Gewichte (im bekannten Sinne genommen)

V und v ihre Volumina
so ist bekanntlich

$$S : s = \frac{A}{V} : \frac{a}{v}$$

Es sey nun

1) S = spec. Gew. des Sauerstoffs
s = - - des Stickstoffs

die atmosph. Luft eine Vereinigung aus
1 At. Sauerst. = 1, und 2 At. Stickstoff = 2.1,75
und dem Volumen nach aus
1 Maaßstheil Sauerst. und 4 Maaßsth. Stickstoff
so ist

$$S : s = \frac{1}{1} : \frac{2 \,.\, 1{,}75}{4} = 1 : 0{,}875$$

d. i. also das spec. Gew. des Stickstoffs ist halb so groß als dessen Atomgewicht.

2) S = spec. Gew. des Sauerstoffs
s = - - des Wasserstoffs

das Wasser eine Vereinigung aus
1 At. Sauerst. = 1, und 1 At. Wasserst. = 0,125
und dem Volumen nach aus
1 Maaßsth. Sauerst. und 2 Maaßsth. Wasserst.
so ist

$$S : s = \frac{1}{1} : \frac{0{,}125}{2} = 1 : 0{,}0625$$

d. i. also das spec. Gew. des Wasserstoffs ist halb so groß als dessen Atomgewicht.

3) S = spec. Gew. des Sauerstoffs
s = - - des Kohlenstoffs
im gasförmigen Zustande

das kohlensaure Gas eine Vereinigung aus
2 At. Sauerst. = 2, und 1 At. Kohlenst. = 0,75
und dem Volumen nach aus
1 Maaßsth. Sauerst. und 1 Maaßsth. Kohlenst.
so ist

$$S : s = \frac{2}{1} : \frac{0{,}75}{1} = 1 : 0{,}375$$

d. i. also das spec. Gew. des Kohlenst. ist halb so groß als dessen Atomgewicht.

4) S = spec. Gew. des Sauerstoffs
s = „ „ des Schwefels
im gasförmigen Zustande
da schwefligsaure Gas eine Vereinigung aus
2 At. Sauerst. = 2, und 1 At. Schwefel = 2
und dem Volumen nach aus
1 Maaſsth. Sauerst. und 2 Maaſsth. Schwefel
so ist

$$S : s = \frac{2}{2} : \frac{2}{2} = 1 : 1$$

d. i. also das spec. Gew. des Schwefels ist halb so groſs als dessen Atomgewicht.

5) S = spec. Gew. des Sauerstoffs
s = „ „ des Chlorins
das Euchlorin eine Vereinigung aus
1 At. Sauerst. = 1, und 1 At. Chlorin = 4,5
und dem Volumen nach aus
1 Maaſsth. Sauerst. und 2 Maaſsth. Chlorin
so ist

$$S : s = \frac{1}{1} : \frac{4,5}{2} = 1 : 2,25$$

d. i. also das spec. Gew. des Chlorins ist halb so groſs als dessen Atomgewicht."

"Wir haben demnach gesehen, daſs, das spec. Gewicht des Sauerstoffs und dessen Atomgewicht = 1 gesetzt, die Atomgewichte des Stickstoffs, Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Schwefels und Chlorins doppelt so groſs sind als deren specif. Gewichte, vorausgesetzt die Richtigkeit der Volumtheorie. Nehmen wir nun an, und diese mag die stillschweigende hypothetische Annahme Prout's, daſs sich der Sauerstoff mit den übrigen metallischen Körpern nach dem nämlichen Maaſsverhältnisse verbindet, d. h. 1 Maaſstheil Sauerstoff mit 2 Maaſstheilen Metall im (eingebildeten?) gasförmigen Zustande: so folgt hieraus, *daſs auch die relativen Gewichte der Atome der Metalle doppelt so groſs seyn müssen als die specifischen Gewichte derselben in diesem gasförmigen Zustande.*"

„Da nun aber *Prout* das spec. Gew. des Wasserstoffs und dessen Atomgewicht = 1 gesetzt hat: so ist klar, daſs die spec. Gewichte der übrigen Elemente (den Sauerstoff ausgenommen) gleich werden müſsen den Atomgewichten derselben."

„Es ist ferner leicht einzusehen, daſs die spec. Gewichte einer Verbindung aus zweien Elementen in dem nämlichen Verhältnisse zu deren Atomgewichten stehen werden als wir vorhin gefunden haben, wenn die Elemente ebenso vielmal sich in der Verbindung verdichten, als Maaſstheile zusammentreten."

„Z. B. 1 Maaſsth. Schwefel und 1 Maaſsth. Sauerstoff verdichten sich mit einander zu 1 Maaſsth. schweflige Säure; das spec. Gew. des schwefligsauren Gases wird daher nach dem obigen seyn

$$1 + 1 = 2$$

während das relative Gewicht eines Atoms schwefliger Säure ist

$$2 + 2 = 4$$

Desgleichen 1 Maaſstheil Kohlenstoff und 1 Maaſstheil Sauerstoff verdichten sich mit einander zu 1 Maaſstheil Kohlensäure; das spec. Gew. des kohlensauren Gases wird daher nach dem obigen seyn

$$0{,}375 + 1 = 1{,}375$$

während das relat. Gewicht eines Atoms Kohlensäure ist

$$0{,}75 + 2 = 2{,}75$$

u. s. w. Vergl. die folgende Tafel *Thomson's*."

„Verdichten sich aber die Elemente gar nicht, oder wenigstens nicht so vielmal als die Zahl der zusammengetretenen Maaſstheile beträgt: so wird in solchen Verbindungen das obige Verhältniſs nicht mehr Statt finden; es wird aber doch, da nach dem Gesetz *Gay-Lussac's* die Verbindungen sowohl als die Raumverminderungen nach sehr einfachen Verhältnissen (§. 57.) erfolgen, die Zahl, welche das spec. Gew. einer solchen Verbindung ausdrückt, zu der, welche das relat.

Gew. eines Atoms desselben bezeichnet, in diesem sehr einfachen Verhältnisse stehen, und zwar, wie sich aus der nächstfolgenden Tafel *Thomson's* ergiebt, in dem Verhältnifs 1 : 4 (für den Sauerstoff als Einheit). Z. B. 1 Maafsth. Stickstoff und 1 Maafsth. Sauerstoff geben 2 Maafstheile Salpetergas; das spec. Gew. desselben wird daher seyn

$$\frac{0{,}875 + 1}{2} = 0{,}9375$$

während das relat. Gew. eines Atoms Salpetergas ist

$$2 \cdot 1 + 1{,}75 = 3{,}75 = 4 \cdot 0{,}9375$$

Ferner 3 Maafsth. Wasserstoff und 1 Maafsth. Stickstoff verdichten sich mit einander zu 2 Maafsth. Ammoniak; das spec. Gew. des Ammoniakgases wird daher seyn

$$\frac{3 \cdot 0{,}625 + 0{,}875}{2} = 0{,}53125$$

während das relat. Gewicht eines Atoms Ammoniak ist

$$3 \cdot 0{,}125 + 1{,}75 = 2{,}125 = 4 \cdot 0{,}53125.$$

**) „Some Observations on the Relations between the Specific Gravity of Gaseous Bodies and the Weights of their Atoms ebend. 1816. May 343—346. *Thomson* bemerkt, dafs sich alle Substanzen, die im gasförmigen Zustande existiren können und deren relative Atomgewichte uns mit ziemlicher Genauigkeit bekannt sind, in drei Reihen ordnen lassen: 1) wo das specif. Gewicht des Körpers und das Gewicht eines Atoms desselben durch die nämliche Zahl ausgedrückt wird; 2) wo das Gewicht eines Atoms das Doppelte des specif. Gewichts oder des Gewichts eines Volumens desselben ist; 3) wo das Gewicht eines Atoms gleich dem vierfachen des specif. Gewichts, oder dem vierfachen des Gewichts eines Volumens desselben Körpers ist."

„*Thomson* setzt ein Atom Sauerstoff und das specif. Gew. desselben als Einheit und giebt dann folgende Bestimmungen:

1) *Körper, deren Atomgewicht ihrem specif. Gewicht gleich ist.*

	Spec. Gew.	Gew. eines Atoms
Sauerstoff	1,000	1,000
Oelerzeugendes Gas	0,876	0,875

2) *Körper, deren Atomgewicht zweimal so viel beträgt als deren spec. Gew.*

Phosgengas	3,095	6,190
Chlorin	2,250	4,500
Schwefligе Säure	2,000	4,000
Cyanogen	1,621	3,242
Oxydirter Stickstoff	1,375	2,750
Kohlensäure	1,374	2,750
Schwefelwasserstoff	1,062	2,124
Schwefel	1,000	2,000
Stickstoff	0,875	1,750
Kohlenoxyd	0,875	1,750
Wasserdampf	0,5625	1,125
Kohlenwasserstoff	0,4995	0,999
Kohlenstoff	0,375	0,750
Wasserstoff	0,0625	0,125

3) *Körper, deren Atomgewicht viermal so viel beträgt als deren specif. Gew.*

Hydriodinsäure	3,986	15,944
Salzsäure	1.1557	4,623
Salpetergas	0,9375	3,750
Hydrocyansäure	0,8433	3,3732
Ammoniak	0,53125	2,125

Man vergleiche hiermit unsere Anmerkung zur vorhergehenden Note." –

""Das Euchlorin überging *Thomson* in obiger Darstellung, weil es eine Ausnahme zu bilden scheint; denn dessen spec. Gew. ist = 2,196 (den Sauerst. als Einheit gesetzt) und das Gewicht eines Atoms ist = 5,498; 2,196 . 2½ ist aber = 5,490. Sollte dieser gebrochene Factor auch nach wiederholten Untersu-

ehungen des Chlorins bleiben: so würde daraus hervorgehen, dafs nicht immer zwischen den spec. Gewichten der gasförmigen Körper und ihren Atomgewichten, ein so einfaches Verhältnifs Statt findet als oben dargethan worden ist."

***) "Das specifische Gewicht der elastischen Flüssigkeiten nach stöchiometrischen Berechnungen in Gilb. n. Ann. XXIV. 157—175. (1816. Octob.) Meinecke bestimmte aus stöchiometrischen Maafs- und Gewichtsverhältnissen das spec. Gewicht der Gasarten und Dünste. Die Resultate seiner Bestimmungen sind übrigens ganz dieselben, (wenn man einige Druckfehler in seiner Abhandlung corrigirt) wie wir sie oben in den Tafeln Prout's und Thomson's gefunden haben; nur dafs Meinecke noch das spec. Gew. des Alkoholdunstes, Aetherdunstes, und Schwefelkohlenstoffdunstes hinzufügt. Meinecke hat aber vergessen jene Abhandlung Prout's anzuführen."

"Gleichzeitig mit Prout bearbeitete aber auch Meinecke denselben Gegenstand aus einem andern Gesichtspunkte. Statt dafs jener die specifischen Gewichte der Körper im gasförmigen Zustande mit den relativen Gewichten ihrer Atome verglich; stellte dieser eine Vergleichung der specifischen Gewichte der Körper im festen Zustande mit den Verbindungsverhältnissen derselben an. Da es bei allen dergleichen Untersuchungen blofs auf Verhältnisse ankommt, so ist es denkbar, dafs sie, so entgegengesetzt sie auch seyn mögen, doch zusammentreffen."

"*Die chemische Meſskunst, oder Anleitung die chemischen Verbindungen nach Maaſs und Gewicht auf eine einfache Weise zu bestimmen und zu berechnen, auf Versuche gegründet und durch Beispiele erläutert von J. L. G. Meinecke.* Halle u. Lpz. 1815. *Meinecke* geht von dem Gesetze *Gay-Lussac's* (§. 37.) aus, dem gemäfs die Gas-

arten in einfachen Raumverhältnissen zu bestimmten neuen Gasarten, zu festen und flüssigen Oxyden, Säuren und Salzen sich verbinden. Er meint, es sey nicht wahrscheinlich, dafs die gasförmigen Körper allein nach solchen Verhältnissen sich vereinigen sollten: es ist vielmehr zu vermuthen, dafs auch die Verbindungen fester und flüssiger, so wie fester Körper unter einander nach einfachen Raumverhältnissen erfolgen. Allein wenn man die Raumverhältnisse der Körper vergleichen will, so müssen sie sich in einem gleichen Expansionszustande befinden; d. h. die spec. Gewichte müssen bei gleicher Temperatur bestimmt werden. Es giebt aber Körper, die nur in Gasform und für sich allein weder tropfbar flüssig, noch fest vorkommen, sondern nur in Verbindungen; eben so giebt es auch einfache Stoffe, die nur fest oder wenigstens geronnen vorkommen und für sich allein nicht leicht, sondern nur in Verbindung mit andern, in Gasform versetzt werden können, wie die Metalle und andere brennbare Körper. Da die meisten chemischen Verbindungen feste Körper darstellen, so hält *Meinecke* es für die Berechnung am bequemsten, alle Stoffe, in einem so verschieden expandirten Zustande sie sich auch befinden mögen, auf den festen Zustand zu reduciren, um sie dem Raum nach vergleichen zu können. Es ist aber schwierig, die Körper, welche für sich allein nur gasförmig vorkommen, auf ihr Raumverhältnifs, das sie im festen Zustande annehmen, zu reduciren, weil die chemischen Verbindungen selten genau das Mittel der Dichtigkeit der verbundenen Stoffe angeben. Doch glaubt er, könne man sich der Wahrheit nähern, wenn man eine Erfahrung durch die andere, eine Berechnung durch die andere berichtigt und zuletzt in den Resultaten befriedigende Aufschlüsse findet."

„Zunächst sucht *Meinecke* das specif. Gewicht des Sauerstoffs im festen Zustande zu bestimmen. Er findet, dafs die Oxyde und Oxydule des Eisens, Bleis,

Mangans, Quecksilbers ein spec. Gewicht haben, das als Mittel entstehen muſs, wenn der darin festgewordene Sauerstoff die Dichtigkeit des Eises hat. Diese Dichtigkeit zeigt sich aber nicht als gleich bleibend; denn in den Hyperoxyden und Säuren ist der Sauerstoff dichter als in den Suboxyden; nur in den Oxydulen und Oxyden findet sich jene mehr constant.

Das Verhältniſs der Dichtigkeit des Eises zum Wasser findet er bei - 12,6 R. wie 1 : 1,133, welches also nach jener Voraussetzung gleichfalls das Verhältniſs des Sauerstoffs zum Wasser ist. Das Eis oder den Sauerstoff setzt er als Einheit bei allen seinen Bestimmungen.

Wir wollen nun an einigen Beispielen zeigen, auf welche Weise *Meinecke* die Dichtigkeiten der übrigen Körper bestimmt.

Er nimmt nach *Davy* das Wasserstoffgas 15 mal leichter an, als das Sauerstoffgas; wenn daher die Dichtigkeit des festen Sauerstoffs = 1 ist, so wird die des festen Wasserstoffs $= \frac{1}{15} = 0{,}066\ldots$ seyn. Da nun 2 Maaſstheile Wasserstoffgas und 1 Maaſsth. Sauerstoffgas, bekanntlich Wasser geben: so wird dem Gewichte nach das Wasser bestehen aus

Wasserstoff	2 M.	= 0,133 Gewth.
Sauerstoff	1 M.	= 1
		1,133 Gewth.

was mit der Analyse übereinstimmt.

Ferner: das spec. Gewicht des Blei's ist = 12,89 (das Eis als Einheit genommen). Es verhält sich demnach

im Bleiprotoxyd

Maaſsth.		Maaſsth.		Gewichtth.	Gewichth.
1 Blei	:	1	Sauerst.	= 12,89	Blei : 1 Sauerst.
				= 100	" : 7,757

im Bleideuteroxyd

Maafsth.	Maafsth.	Gewichtth.	Gewichtth.
1 Blei :	1 1/2 Sauerst.	= 12,89 Blei :	1,5 Sauerst.
		= 100 - :	11,638 -

im Bleihyperoxyd

1 Blei :	2 Sauerst.	= 12,89 Blei :	2 Sauerst.
		= 100 - :	15,514 -

was mit *Berzelius's* Analysen übereinstimmt.

u. s. w.

Es ist leicht einzusehen, worauf es bei allen diesen Bestimmungen ankommt. Aus der bekannten oben schon angeführten Formel nämlich folgt, dafs die specifischen Gewichte sich verhalten wie die absoluten, wenn die Volumina gleich sind; setzen wir nun statt der absoluten Gewichte, die Verhältnifszahlen, nach welchen sich die Körper verbinden (die relativen Gewichte der Atome, um in der atomistischen Sprache zu reden), so können wir auch sagen, die specif. Gewichte der Körper verhalten sich bei gleichen Voluminibus wie ihre Verhältnifszahlen. Auf diesen Satz gründete, wie wir in dem vorigen §. gesehen haben, *Prout* seine Berechnungen; eben so liegt derselbe auch der chemischen Stereometrie *Meinecke's* (von ihm selbst so genannt) zu Grunde. Beide weichen blofs darin von einander ab, dafs jener alle Körper im gasförmigen Zustande sich denkt, dieser im festen. Betrachtet man aber die Sache genauer, so ist leicht zu ersehen, dafs beide Ansichten blofs im Ausdrucke verschieden sind; denn wenn 1 Maafstheil Metall mit 1 Maafstheil Sauerstoff nach *Prout* im gasförmigen Zustande sich verbindet: so wird offenbar das spec. Gewichtsverhältnifs beider Maafstheile das nämliche seyn, als wenn nach *Meinecke* 1 Maafsth. Metall mit 1 Maafsth. Sauerstoff im festen Zustande sich vereiniget. Es ist hier blofs der Unterschied, dafs *Prout* gemäfs dieser Hypothese, von dem bekannten specif. Gewichte der Gasarten ausgehend, die spec. Gewichte der Metalle im ein-

gebildeten gasförmigen Zustande bestimmt, während *Meinecke* von den wahren spec. Gewichten der Metalle in ihrem festen Zustande ausgehend, die Gasarten in ihrem eingebildeten festen Zustande bestimmt."

So weit der Herr Verf. Wir meinen, dafs daraus zur Genüge hervorgehe, dafs, wenn der Satz richtig: „die chemischen Verbindungen der Körper „richten sich nach ihrem specifischen Gewicht", Allgemeingültigkeit erhalten sollte, gewifs niemand denselben vor *Meinecke*, dessen Buch schon in der Mitte des Jahres 1815 erschien, ausgesprochen hat.

Es liefse sich dann auch der Satz umkehren und so ausdrücken: „*das specifische Gewicht jedes Körpers ist abhängig von dem Grade seiner chemischen Anziehung zu andern Körpern*"; und es würde sich eben dadurch die Anziehung der Körper zur Erde als eine chemische darstellen, und die *Schwerkraft also wäre von chemischen Gesetzen abhängig*. Wir wollen hier wieder an die schon in den Commentationen der Göttinger Societät von 1804 befindliche Abhandlung eines unserer gründlichsten Naturforscher erinnern: „*de affinitate chemica corporum coelestium*."

Indefs darf ich doch Folgendes nicht unbemerkt lassen. Wenn die Elektrochemie nämlich vom Standpuncte der Krystallelectricität aus in der Art aufgefafst wird, wie ich B. V. S. 67. die Sache darlegte (eine Ansicht, welche sich mir bisher immer mehr bewährt hat) so wird auf diesem Standpuncte zuerst das Gesetz der Multiplen nach ganzen Zahlen (worüber sonst, selbst *Daltons* atomistische Hypothese zugegeben, nichts genügendes zu sagen ist) als eine unmittelbare Folge sich ergeben, wie schon a. a. O. gezeigt wurde. Aber es wird sodann auch zweitens,

durch eben so leicht aus diesen Ansichten abzuleitende Schlüsse, das *Gay-Lussac*'sche Gesetz von der einfachen Verbindung der Körper *im Gaszustande* abzuleiten seyn, worüber wir gelegenheitlich ausführlicher sprechen wollen. Daraus aber folgt, wie schon der blose Anblick meiner vorhin erwähnten Tabellen lehrt, der Satz, dafs die Verbindungszahlen der Körper Multipla ihres specifischen Gewichtes mit 1; 2; 4; seyen, von selbst, ohne dafs es nöthig wäre, zwischen dem specifischen Gewicht und der chemischen Anziehung einen *innern* Zusammenhang anzunehmen.

Bei dieser Veranlassung wollen wir auch noch herausheben, dafs in diesem ersten historischen Theile der vor uns liegenden Stöchiometrie mit Gründlichkeit der Zusammenhang nachgewiesen ist zwischen den verschiedenen Methoden die Lehre von den festen Verbindungsverhältnissen vorzutragen, nämlich zwischen der *Richter*ischen Lehre und der Art wie *Dalton* die Sache darstellt, wie *Berzelius* sie aufgefafst, und *Gay-Lussac* sie dargelegt hat. Wir wissen, dafs *Richter*, als er in dem atomistischen Kleide, das ihm *Dalton* umgelegt hatte, aus der Fremde ankam, gleich dem *Ulysses*, nicht mehr erkannt wurde im Vaterland, was eben zu jener kleinen Abhandlung B. 10. S. 355. d. J. „über Mefskunst chemischer Elemente" die Veranlassung gab. *Berzelius*, der die *Richter*ische Lehre, welche er selbst mit aller Anerkennung hervorhob, nach seiner Weise auffafste und mit Zusätzen bereicherte, schien selbst dem so scharfsinnigen *Vogel* (B. 7. S. 176. d. J.) lediglich eine mehr ausgebildete Oxydationslehre vorzutragen, obwohl die Beziehung der Sache auf das Oxygen dabei blos zufällig ist. Die

Later werden in der vor uns liegenden Stöchiometrie, was allen diese verschiedenen Darstellungsweisen gemeinschaftlich ist, sorgfältig bezeichnet, aber auch die jedem der genannten Chemiker eigenthümlichen Sätze gehörig hervorgehoben finden.

Wir kommen zum zweiten doctrinellen Theile der vor uns liegenden Schrift, überschrieben:

II. Grundlehren der Stöchiometrie.

Verdienstlich ist hier außer der klaren mathematischen Auseinandersetzung der *Richter*'schen Lehre auch die Benutzung einiger bisher fast ganz unbeachtet gelassenen Sätze *Richters*.

„Wenn A und B zwei mit einander verbundene Körper bedeuten, die sich beide mit einem dritten C in bestimmten Verhältnissen verbinden lassen: so kann, wenn bekannt sind:

1) diese Verhältnisse
2) das Gewicht von $A + B$
3) die Quantität, welche $A + B$ gemeinschaftlich von C aufnimmt

gefunden werden, wieviel das Gewicht von A und von B beträgt.

Das Gewicht von A sey $= x$
- - - B sey $= y$

Es nehme auf $x + y$ von C $= a$ Gewth.

(I) und $x + y$ sey $= d - a$ Gewth.

Ferner es verbinde sich

A mit C in dem Verhältniſs $1 : \alpha$

B mit C - - - - - - $1 : \beta$

so wird offenbar seyn

$1 : \alpha = x : \alpha x$

und $1 : \beta = y : \beta y$

(II) und $\alpha x + \beta y = a$

Multiplicirt man die obige Gleichung (I) einmal mit α und dann mit β, so erhält man

(III) $\alpha x + \alpha y = \alpha (d - a)$

(IV) und $\beta x + \beta y = \beta (d - a)$

Subtrahirt man von der Gleichung (IV) die Gleichung (II), so kommt

(V) $\beta x - \alpha x = \beta (d - a) - a$

Subtrahirt man ferner von der Gleichung (II) die Gleichung (III), so kommt

(IV) $\beta y - \alpha y = a - \alpha (d - a)$

Aus den Gleichungen (V) und (VI) bestimmt sich der Werth für x und y wie folgt:

$$x = \frac{\beta (d - a) - a}{\beta - \alpha}$$

$$y = \frac{a - \alpha (d - a)}{\beta - \alpha}$$

Diese Aufgabe kann in solchen Fällen Anwendung finden, wo bestimmt werden soll, wie viel *in zwei* mit einander verbundenen Erden, Metalloxyden oder Alkalien das Gewicht eines jeden der beiden Bestandtheile beträgt."

Beispiel.

„Es werden, um eine aus Kali und Natron bestehende Verbindung zu neutralisiren, 244 Gewth. Schwefelsäure erfordert; das daraus entstehende neutrale Salz betrage 520 Gewth. Wie viel wird nun in der Verbindung Kali und Natron enthalten seyn?

Es sey

x = dem Gewicht des Kali

y = dem Gewicht des Natron

so ist x + y = 520 − 244 = 276 = d − a

und a = 244

Verbinden sich nun

Kali mit Schwefelsäure in dem Verh. 1 : 0,859 (α)
Natron mit Schwefelsäure . . . . 1 : 1,287 (β)

so ist nach den obigen allgemeinen Formeln

$$x = \frac{1{,}287 \cdot 276 - 244}{1{,}287 - 0{,}859} = 259{,}84$$

$$y = \frac{244 - 0{,}859 \cdot 276}{1{,}287 - 0{,}859} = \frac{16{,}16}{276}$$

Wenn diese Bestimmungen zu genauen Resultaten führen sollen: so ist es nothwendig, 1) dafs die Mischungsverhältnisse, wie im obigen Beispiele das des schwefelsauren Kali's und des Glaubersalzes, mit aller nur möglichen Schärfe bekannt sind; 2) dafs die Bestandtheile der Verbindung, deren Gewichte bestimmt werden sollen, nur *eine* feste Verbindung mit der anzuwendenden Säure eingehen; 3) dafs sie feuerbeständig genug sind, um nicht durch Verflüchtigung der überschüssigen Säure und des Wassers mit fortgerissen zu werden; 4) dafs endlich die mit der angewandten Säure entstehenden neutralen Verbindungen in der zur Verflüchtigung der überschüssigen Säure und des Wassers nöthigen Hitze nicht zerlegt werden. Der analytische Chemiker wird leicht entscheiden können, in welchen Fällen diese Bedingungen Statt finden, und ist dieses der Fall, so wird man sich dieser Aufgabe mit Nutzen besonders dann bedienen können, wenn auf gewöhnlichem chemischen Wege die Scheidung zweier Körper von einander gar nicht, oder doch nur sehr schwierig bewerkstelligt werden kann."

„Diese Aufgabe kann auch noch auf andere Weise aufgelöst werden, wie hier gezeigt werden soll:

Wenn A und B sowohl mit einem dritten Körper C als auch mit einem vierten D in bestimmten Verhältnissen sich vereinigen lassen, und bekannt sind:

1) diese Verhältnisse,

2) die Quantitäten, welche A + B von C, so wie von D aufnehmen.

Das Gewicht von A sey $= x$

B sey $= y$.

Es nehme auf $x + y$ von C $= v$

$x + y$ von D $= w$

(I) und $x + y + v$ sey $= d$

(II) $x + y + w$ sey $= e$

Ferner es verbinde sich

A mit C in dem Verh. $1 : \alpha$

B mit C - - - $1 : \beta$

A mit D - - - $1 : \gamma$

B mit D - - - $1 : \delta$.

so ist offenbar

$$1 : \alpha = x : \alpha x$$
$$1 : \beta = y : \beta y$$
$$1 : \gamma = x : \gamma x$$
$$1 : \delta = y : \delta y$$
$$\alpha x + \beta y = v$$
$$\gamma x + \delta y = w$$

Substituirt man in den Gleichungen (I) und (II) diese Werthe von v und w, so erhält man

(III) $x + y + \alpha x + \beta y = (1 + \alpha) x + (1 + \beta) y = d$

(IV) $x + y + \gamma x + \delta y = (1 + \gamma) x + (1 + \delta) y = e$

Multiplicirt man die Gleichung (III) zuerst mit $(1 + \gamma)$ und dann mit $(1 + \delta)$; ferner die Gleichung (IV) zuerst mit $(1 + \alpha)$ und dann mit $(1 + \beta)$, so erhält man folgende 4 Gleichungen:

(V) $(1+\alpha)(1+\gamma) x + (1+\beta)(1+\gamma) y = (1+\gamma) d$

(VI) $(1+\alpha)(1+\delta) x + (1+\beta)(1+\delta) y = (1+\delta) d$

(VII) $(1+\alpha)(1+\gamma) x + (1+\alpha)(1+\delta) y = (1+\alpha) e$

(VIII) $(1+\beta)(1+\gamma) x + (1+\beta)(1+\delta) y = (1+\beta) e$

Subtrahirt man ferner von der Gleichung (V) die Gl. (VII) und von der Gleichung (VIII) die Gl. (VI), so kommt

$$[(1+\beta)(1+\gamma)-(1+\alpha)(1+\delta)]\,y = (1+\gamma)\,d-(1+\alpha)\,e$$
$$[(1+\beta)(1+\gamma)-(1+\alpha)(1+\delta)]\,x = (1+\beta)\,e-(1+\delta)\,d$$

Hieraus bestimmt sich der Werth für x und y wie folgt:

$$x = \frac{(1+\beta)\,e-(1+\delta)\,d}{(1+\beta)(1+\gamma)-(1+\alpha)(1+\delta)}$$
$$y = \frac{(1+\gamma)\,d-(1+\alpha)\,e}{(1+\beta)(1+\gamma)-(1+\alpha)(1+\delta)}$$

Diese Aufgabe wird in ähnlichen Fällen wie die vorige angewandt werden können; sie wird aber besonders dann einen Vorzug vor jener haben, wenn das Gewicht der aus zwei bekannten Bestandtheilen bestehenden Verbindung nicht bekannt ist, z. B. wenn sie in einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel sich aufgelöst befinden. Schlägt man eine Quantität davon durch eine Säure, eine andere durch eine andere nieder: so kann man schon aus dem Gewichte beider Niederschläge und aus den bekannten Mischungsverhältnissen, wie die allgemeine Formel zeigt, die relativen Quantitäten der Bestandth. der Verbindung bestimmen."

Beispiel.

„Dieses Beispiel ist von *Richter* (*üb. die n. Geg. d. Chem.* 9. St. S. 184—187.) entlehnt. Eine neutrale salzsaure Auflösung eines Eisenerzes, welches aus Eisenoxyd und Thonerde bestand, theilte *Richter* genau in zwei gleiche Theile, und zerlegte den einen davon durch arseniksaures Kali, den andern durch phosphorsaures Kali. Die erstere dadurch entstandene arseniksaure Verbindung, in der Siedhitze getrocknet, betrug 1,58 Th. die andere phosphorsaure scharf geglüht, 1,73 Th. Wie viel wird nun in dem Eisenerze die Thonerde und das Eisenoxyd betragen?

Es sey das Eisenoxyd $= x$
die Thonerde $= y$

so ist $x + y + a = 1{,}58 = d$
$x + y + b = 1{,}73 = e$

Nach andern zugleich von *Richter* angestellten Untersuchungen verbinden sich

Eisen mit Arseniksäure in dem Verh.	1 : 3,81 (α)
Thonerde mit Arseniksäure - - - -	1 : 3,334 (β)
Eisen mit Phosphorsäure - - -	1 : 3,74 (γ)
Thonerde mit Phosphorsäure - - -	1 : 1,903 (δ)

Es ist folglich nach obigen Formeln

$$x = \frac{4,334 \cdot 1,73 - 2,903 \cdot 1,58}{4,334 \cdot 4,74 - 3,81 \cdot 2,903} = 0,307$$

$$y = \frac{4,74 \cdot 1,58 - 3,81 \cdot 1,73}{4,334 \cdot 4,74 - 3,81 \cdot 2,903} = 0,095.$$

Auch diess ist verdienstlich, dass der Hr. Verfasser die Gleichungen vollständig aufgeführt, welche bei gegenseitiger Beziehung der Gewichts-, Maass- und Volumtheile auf einander in Betrachtung kommen können.

„Es mögen bezeichnen

s das spec. Gew., c die Gewichtsth., γ die Maassth. } einer Verbindung C

m das spec. Gew., a die Gewichtsh., α die Maassth. } des einen Bestandtheils A der Verbindung

n das spec. Gew., b die Gewichtsth., β die Maassth. } des andern Bestandtheils B der Verbindung

so findet die Fundamentalgleichung

$$c = a + b$$

und die zusammengesetzte Proportion

$$a : b : c = m\alpha : n\beta : s\gamma$$

Statt, woraus sich folgende beide ableiten lassen

$$\frac{a}{\alpha} : \frac{b}{\beta} : \frac{c}{\gamma} = m : n : s,$$

$$\frac{a}{m} : \frac{b}{n} : \frac{c}{s} = \alpha : \beta : \gamma.$$

Hieraus ergeben sich nun folgende Gleichungen:

I $s = \frac{m\alpha + \beta n}{\gamma}$ IV $\beta = \frac{\gamma s - \alpha m}{n}$

II $\gamma = \frac{m\alpha + \beta n}{s}$ V $m = \frac{\gamma s - \beta n}{\alpha}$

III $\alpha = \frac{\gamma s - \beta n}{m}$ VI $n = \frac{\gamma s - \alpha m}{\beta}$

Ferner:

VII $s = \frac{c}{a} \cdot \frac{\alpha}{\gamma} \cdot m$ IX $n = \frac{b}{c} \cdot \frac{\gamma}{\beta} \cdot s$

VIII $m = \frac{a}{c} \cdot \frac{\gamma}{\alpha} \cdot s$ X $c = \frac{s}{m} \cdot \frac{\gamma}{\alpha} \cdot a$

XI $a = \frac{m}{s} \cdot \frac{\alpha}{\gamma} \cdot c$ XVIII $n = \frac{b}{a} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot m$

XII $b = \frac{n}{s} \cdot \frac{\beta}{\gamma} \cdot c$ XIX $c = \frac{s}{n} \cdot \frac{\gamma}{\beta} \cdot b$

XIII $\gamma = \frac{m}{s} \cdot \frac{c}{a} \cdot \alpha$ XX $a = \frac{m}{n} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot b$

XIV $\alpha = \frac{s}{m} \cdot \frac{a}{c} \cdot \gamma$ XXI $b = \frac{n}{m} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot a$

XV $\beta = \frac{m}{n} \cdot \frac{b}{a} \cdot \alpha$ XXII $\gamma = \frac{n}{s} \cdot \frac{c}{b} \cdot \beta$

XVI $s = \frac{c}{b} \cdot \frac{\beta}{\gamma} \cdot n$ XXIII $\alpha = \frac{n}{m} \cdot \frac{a}{b} \cdot \beta$

XVII $m = \frac{a}{b} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot n$ XVIV $\beta = \frac{s}{n} \cdot \frac{b}{c} \cdot \gamma$

Diese Gleichungen werden für alle mögliche Fälle hinreichen, wo *eine* der obigen 9 Grölsen aus 5 bekannten bestimmt werden soll.

Beispiele.

1) Wenn das Wasser (α) = 1 Maafsth. Sauerstoff und (β) = 2 Maafsth. Wasserstoff enthält, und das

spec. Gew. des erstern (m) = 1,1111 und das des letztern (n) = 0,0694, so ist nach der ersten Proportion

$$1 \cdot 1,1111 : 2 \cdot 0,0694 = a : b$$
$$= 1 : 0,125$$

d. i. 0,125 die Verhältnifszahl des Wasserstoffs.

Es wird hier ein für allemal bemerkt, dafs das spec. Gew. der atmosph. Luft als Einheit angenommen ist.

2) Wenn (c) = 100 Gewth. atmosphärischer Luft (b) = 22,22 Gewth. Sauerstoff und (γ) = 5 Maafsth. atmosph. Luft (β) = 1 Maafsth. Sauerstoff enthalten: so ist nach der zweiten Proportion

$$\frac{100}{5} : \frac{22,22}{5} = 5 : n$$
$$= 1 : 1,1111$$

d. i. 1,1111 das spec. Gew. des Sauerstoffgases.

3) Wenn (α) = 1 Maafstheil Sauerstoffgas und (β) = 1 Maafsth. Stickgas (γ) = 2 Maafsth. Salpetergas geben, das spec. Gew. des ersten (m) = 1,1111, das der letztern (n) = 0,9722: so ist nach der Formel I das spec. Gew. des Salpetergases

$$s = \frac{1 \cdot 1,1111 + 1 \cdot 0,9722}{2} = 1,0416$$

4) Wenn sich (α) = 1 Maafstheil Chlorin mit (β) = 1 Maafsth. Wasserstoff verbinden, das spec. Gew. des erstern (m) = 2,4996, das des letztern (n) = 0,0694 und das des salzsauren Gases (s) = 1,2845: so ist nach Formel II das Maafsverh. des salzsauren Gases

$$\gamma = \frac{1 \cdot 2,4996 + 1 \cdot 0,0694}{1,2845} = 2$$

d. h. 1 Maafsth. Chlorin und 1 Maafsth. Wasserstoff geben 2 Maafsth. salzsaures Gas.

5) Wenn in (γ) = 1 Maafsth. kohlensaurem Gas (β) = 1 Mth. Sauerstoffgas und (α) = 1 Mth. Kohlenstoffdampf enthalten sind, das spec. Gew. des kohlensauren Gases (s) = 1,5196, das des Sauerstoffgases (n) = 1,1111: so ist nach der Formel V, das spec. Gew. des Kohlenstoffdampfs

$$m = \frac{1 \cdot 1,5196 - 1,1111}{1} = 0,4085$$

Wir kommen zu dem

III. Abschnitt.

Chemische Analysen als Grundlage der Stöchiometrie.

Der Verfasser stellte hier die besten Analysen, welche wir bis jetzt besitzen, zusammen. So rühmliche Vorarbeiten der Art schon vorhanden waren (aufser *Meinecke s* chemischer Mefskunst ist besonders auch die grofse, durch mehrere Bände der Annals of Philosophy fortlaufende Abhandlung von *Thomson* zu erwähnen, „on the Daltonian theory of chemical proportions"), so blieb doch dem Fleifse des gelehrten Verfassers noch mehreres zu thun übrig. *Meinecke* hat zwar sehr häufig, *Thomson* aber desto seltener die Abhandlungen der Analytiker genau citirt, auf deren Arbeiten er sich beruft, sondern nur die Namen dieser Chemiker genannt. Indefs so viel Vertrauen auch irgend ein berühmter Name einflöfsen mag: so ist es doch bei den so oft vorkommenden Widersprüchen unter den Angaben selbst der vorzüglichsten Analytiker, sehr wünschenswerth, die verschiedenen angewandten Zerlegungsarten schnell vergleichen zu können; und in dieser Beziehung ist die sorgfältige Nachweisung jeder einzelnen Abhandlung, aus welcher das Resultat einer Analyse geschöpft wurde, besonders dankenswerth.

Auch diefs heben wir heraus, dafs der Hr. V. sich die Mühe gab, die Analysen von *Wenzel* (Lehre von der Verwandtschaft der Körper) gemäfs dem gegenwärtigen Standpuncte der Chemie neu zu be-

rechnen. Die grofse Genauigkeit jenes verdienstvollen Analytikers hat sich hiebei aufs Neue bewährt.

Endlich enthält der

IV. Abschnitt.

Stöchiometrische Verhältnifszahlen aus den neuesten Analysen berechnet.

Dieser Abschnitt erlaubt eben so wenig als der vorhergehende, irgend einen Auszug. Man findet hier die stöchiometrischen Zahlen für die einzelnen Körper, dann für die binären und mehr zusammengesetzten Verbindungen. Ueberall steht die chemische von *Berzelius* eingeführte Zeichensprache nebenbei. Besonders mühselig war die durchgängige Reduction auf hundert Theile; aber allerdings eine dankenswerthe Arbeit, um bei irgend einer schon vorhandenen oder neuen Analyse, deren Resultat man nach hundert Theilen des analysirten Körpers angegeben findet, schnell überblicken zu können, in wie weit dieselbe mit den stöchiometrischen Zahlen übereinstimme.

Kleine vermischte Aufsätze.

Uebersetzt aus englischen Zeitschriften von *H. Eisenbach*, Mitgliede der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen *).

1. *Ein Boraxsurrogat.* — Man entdeckte vor kurzem *schwefelsauren Strontian* in beträchtlicher Menge zu Carlisle, 34 (engl.) Meilen westlich von Albany, in dem Bezirke von Newyork. Er kommt im Thonschiefer vor, wo er beträchtliche Lager bildet. Ein gemeiner Schmidt machte an diesem Körper eine merkwürdige Entdeckung; er versuchte ihn nämlich als ein Boraxsurrogat anzuwenden, und fand in ihm einen Flufs, der beim Löthen und Schweifsen so gute Dienste that, als irgend ein bis jetzt angewandter. Wurde eine sehr geringe Menge desselben in Pulverform angewandt, statt des Thons, so schweifste der sonst am meisten widerstrebende Stahl mit Leichtigkeit zusammen. Beim Löthen ist er dem Borax vorzuziehen, indem er feuerbeständiger ist bei hoher Temperatur (*Tilloch* phil. Mag. N.CCL. Febr. 1819. p. 150.).

2. *Kartoffelbier.* Das Verfahren *Kirchhoff's* die Stärke durch Schwefelsäure in Zucker zu verwan-

*) Durchgesehen vom Herausgeber.

deln, hat schon einige nützliche Anwendungen erhalten; die nützlichste ist ohne Zweifel die Benützung dieses Zuckers zur Bereitung von Bier. In gehöriger Menge mit Wasser vermischt, in Gährung versetzt und gehopft, nach Art der andern Biere giebt dieser Syrup ein helles, feuriges, starkes und angenehm schmeckendes Bier. Dieses erfrischende und gesunde Getränk kann überall bereitet werden, man hat dazu weder eine Mühle noch grofse Gefäfse nöthig, so dafs der Landmann und Handwerker es in ihrer Wohnuug bereiten können. Es sind schon zwei Brauereien im Gang, welche es im Groſsen bereiten*). (*Tilloch* phil. Mai, Jan. 1819. p. 69.)

*) Auch in Nürnberg wird seit einiger Zeit ein *Kartoffelwein* bereitet, der dem Apfelmost ähnlich am Geschmack ist.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

November 1818.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	10 A.	27″ 1‴,70	2 A.	27″ 1‴,00	27″ 1‴,28
2.	10 F.	27 2, 05	8. 10 A.	27 1, 10	27 1, 55
3.	10 F.	27 0, 65	6 A.	26 11, 67	27 0, 16
4.	10 F.	26 11, 57	4 A.	26 10, 74	26 11, 10
5.	5 F.	26 10, 10	10 A.	26 7, 91	26 8, 98
6.	10 A.	26 9, 03	6 F.	26 7, 31	26 7, 95
7.	10 A.	26 10, 10	4 F.	26 9, 26	26 9, 56
8.	10 A.	26 10, 93	5 F.	26 10, 13	26 10, 45
9.	10 A.	26 11, 64	5 F.	26 10, 83	26 11, 04
10.	10 A.	27 1, 80	4 F.	26 11, 85	27 0, 54
11.	11 F.	27 2, 66	5 F.	27 2, 28	27 2, 40
12.	5 F.	27 1, 58	4 A.	27 0, 77	27 1, 03
13.	10 F. A.	27 0, 91	6 F.	27 0, 39	27 0, 64
14.	10 F. A.	27 1, 61	3 F.	27 1, 01	27 1, 30
15.	4 F.	27 1, 25	6 A.	26 11, 53	27 0, 25
16.	8 F.	26 11, 72	2. 4 A.	26 11, 01	26 11, 27
17.	10 A.	26 11, 33	10 F.	26 8, 35	26 9, 34
18.	10 A.	27 1, 62	5 F.	26 11, 96	27 0, 82
19.	10 A.	27 2, 11	3. 6 F.	27 1, 31	27 1, 68
20.	4 F.	27 1, 33	10 A.	26 11, 45	27 0, 44
21.	4 F.	26 10, 12	4 A.	26 8, 47	26 9, 27
22.	10 A.	26 11, 34	5 F.	26 10, 00	26 10, 83
23.	10 A.	27 1, 00	4½ F.	26 11, 60	27 0, 28
24.	10 A.	27 1, 94	4 F.	27 0, 84	27 1, 14
25.	10 A.	27 4, 25	2 F.	27 2, 14	27 3, 17
26.	10 A.	27 4, 62	2 A.	27 4, 01	27 4, 28
27.	10 A.	27 5, 56	2. 4 F.	27 4, 22	27 4, 92
28.	10 F.	27 6, 08	4 A.	27 5, 53	27 5, 81
29.	10 F.	27 6, 00	4 A.	27 5, 21	27 5, 62
30.	10 F.	27 5, 07	2 A.	27 4, 42	27 4, 78
Im ganz. Mon.	28 F.	27 6, 08	6 F.	26 7, 31	27 0, 73

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
4,7	1,2	3,38	501	425	475,3	OSO. 1	OSO. 1
7,0	1,6	4,81	589	409	489,8	OSO. 1	NW. 1
3,2	0,0	1,52	511	380	428,0	NW. OSO. 1	O. 1
2,5	0,0	1,51	392	319	367,7	O. 1	OSO. 1
6,5	2,0	3,79	674	296	477,0	O. 1	NO. 1
7,8	—0,6	3,70	723	572	639,5	NW. SO. 1	N. 1
6,8	4,1	5,56	647	566	604,1	N. 1	N. O. 1
7,6	5,7	6,29	640	554	589,8	O. 1	SSW. 1
7,2	4,8	6,14	657	526	588,2	SW. NW. 1	W. 1
5,9	0,5	4,33	718	540	621,2	N. NO. 1. 2	NO. 2
1,6	—3,1	—1,19	794	698	751,6	ONO. 2	ONO. 2
1,0	—5,3	—2,35	786	724	750,2	NO. 1. 2	NO. 1. 2
2,8	—4,3	—0,91	775	678	725,6	NW. O. 1	NW. 1
2,0	—3,0	0,21	750	676	708,8	OSO. 1	SO. 1
4,2	—0,8	1,82	703	635	667,8	OSO. 2	OSO. 2
2,7	0,4	1,55	587	521	551,2	OSO. 1. 2	OSO. 1. 2
5,3	2,2	3,67	690	457	555,1	SO. NW. 1. 2	W. 1. 2
5,6	3,2	4,30	735	630	689,7	NW. 1. 2	W. 1. 2
5,2	1,1	3,75	738	696	701,7	NW. 1. 2	NW. 1. 2
3,2	—1,3	0,81	724	590	663,7	ONO. 2	NO. 2
2,0	0,8	1,33	717	680	698,5	NO. 2	NW. O. 1
5,2	1,0	2,32	649	555	608,0	OSO. 1	OSO. 1
7,3	3,0	4,54	707	516	614,0	OSO. 1	SO. 1
5,2	2,0	3,21	712	619	659,0	O. 1	NW. O. 1
3,5	1,3	2,22	550	478	513,1	OSO. 1	OSO. 1
4,3	2,6	3,53	531	465	503,1	OSO. 1	OSO. 1
6,0	4,0	4,66	677	410	647,4	SO. N. 1	N. 1
5,0	—3,0	2,20	742	665	700,9	NO. 1	NO. NW. 1
2,2	—2,3	—0,61	733	604	657,0	NW. SO. 1	NW. 1
0,4	—3,0	—1,55	624	519	581,5	NW. SO. 1	O. 1
7,8	—5,3	+2,84	794	296	607,61	—	—

Witterung.

Vormittags.	Nachmittags.	Nachts.
Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Regen. Trüb.
Trüb. Nebel.	Trüb. Schön.	Heiter. Nebel.
Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.
Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.
Trüb. Nebel.	Schön.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Trüb.
Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.
Trüb.	Trüb. Wind.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Heiter.
Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Heiter.
Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.
Verm. Wind.	Trüb. Wind.	Tr. Regen. Wind.
Trüb. Nebel.	Tr. Regen. Wind.	Trüb. Regen.
Tr. Regen. Nebel.	Trüb. Verm.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Schön. Heiter.
Reif. Trüb.	Trüb.	Heiter. Trüb.
Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb. Regen.
Schön.	Schön.	Trüb.
Vermischt.	Vermischt.	Schön. Tr. Nebel.
Trüb Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.
Trüb. Nebel.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.
Tr. Nebel. Regen.	Vermischt.	Trüb.
Vermischt.	Vermischt.	Heiter.
Reif. Heiter.	Heiter.	Heiter.
Reif. Heiter.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.

Summarische Uebersich[t] der Witterung.

Heitere Tage
Schöne Tage
Vermischte Tage
Trübe Tage
Tage mit Wind
Tage mit Nebel
Tage mit Regen
Tage mit Reif
Heitere Nächte
Schöne Nächte
Vermischte Nächte
Trübe Nächte
Nächte mit Wind
Nächte mit Nebel
Nächte mit Regen

Betrag des Re[gens] 16,5 Lin.

Herrschende Wi[nde] O., SO., NO.

Zahl der Beob[ach]tungen 306.

In der ersten H[älf]te des Monats [ein] niedriger Stand [der] Donau: die Win[ter]saat steht hoffnu[ngs]voll.

Untersuchung des Lazulits;

vom

Dr. Joh. Nep. FUCHS,
Prof. der Chemie und Mineralogie in Landshut.

Obwohl der *Lazulit* noch nicht sehr lange bekannt ist, so liefse sich davon doch eine ziemlich lange Geschichte schreiben, indem man sehr verschiedene Ansichten von ihm hatte, und ihm in den Mineral-Systemen verschiedene Plätze anwiefs. Ich will davon nur das Vorzüglichste anführen, woraus zu ersehen ist, wie unsicher die Bestimmung der Mineralien ist, wenn man ihre chemische Constitution entweder gar nicht, oder nicht hinlänglich kennt; was zwar schon öfters ausgesprochen wurde, aber von vielen noch gegenwärtig nicht als richtig anerkannt wird. Anfänglich hielt man ihn bald für ein *natürliches Berlinerblau*, bald für *natürliche Smalte* und bald für *Bergblau*. *Klaproth* zeigte zuerst durch eine qualitative Analyse, wobei ihm jedoch zwei Bestandtheile entgangen sind, dafs er mit diesen Körpern nichts gemein habe, und brachte dafür den Namen „*Lazulit*" in Vorschlag, welchen bei den Franzosen der Lasurstein führet. Wegen eines beträchtlichen Eisengehalts, den Hr. Bergrath *Heim* im Salzburgischen Lazulit gefunden

haben wollte, nannt ihn Hr. Baron v. Moll *Siderit*, und dieser wurde öfters mit dem blauen Quarz von Golling verwechselt.

Seiner blauen Farbe wegen glaubten einige, dafs er zum Lasurstein gehören müsse; da man ihn aber doch nicht ganz übereinstimmend damit fand, so nannte man ihn *unächten Lasurstein*. An diesen wurde er auch später, nachdem man ihn fast allgemein als eine eigene Gattung anerkannt hatte, von den meisten und gröfsten Mineralogen angereiht, weil man glaubte, dafs er damit, ich weifs nicht warum, in sehr naher oryctognostischer Verwandtschaft stehe. Man hätte ihn fast eben so gut an die Kupferlasur anreihen können. Die himmelblaue Varietät von Kringlach in Steiermark stand lange Zeit unter dem Feldspath, bis *Klaproth* zeigte, dafs dieses Mineral in seiner Mischung vom Feldspath ganz verschieden sey, und es dem Lazulit einverleibte. Mit diesem vereinigten es auch nachher einige Mineralogen; *Werner* stellte es aber in einer eigenen Gattung auf, welche er unter dem Namen „*Blauspath*" an den Lazulit anreihte und als ein verbindendes Glied zwischen Lasurstein und Feldspath betrachtete. Hr. Prof. *Bernhardi* glaubte aus den Krystallisations- und Mischungs-Verhältnissen schliefsen zu dürfen, dafs der Lazulit nicht wesentlich vom Spinell verschieden sey, und Hr. Prof. *Hausmann* scheint derselben Meinung zu seyn, weil er ihn mit mehrern andern specifisch verschiedenen Mineralien in Einer Gattung vereinigt hat. Hr. *Haüy* setzte ihn einstweilen unter die Mineralien, deren Klassifikation nicht zuverläfsig ist. Hr. Prof. *Trommsdorf* hat ihn zuerst einer chemi-

schen Untersuchung unterworfen, und folgendes Resultat mit dem ausgeglühten Mineral erhalten:

Thonerde	66
Kieselerde	10
Talkerde	18
Kalk	2
Eisenoxyd	2,5
Verlust	1,5
	100,0.

Durch ein sehr heftiges Ausglühen verlor er 5 Procent am Gewicht.

Bald nachher analysirte Hr. *Klaproth* die Varietät von Krieglach, welche damals unter dem Namen *dichter blauer Feldspath* bekannt war, und fand darin:

Thonerde	71
Kieselerde	14
Talkerde	6
Kalkerde	3
Eisenoxydul	0,75
Kali	0,25
Wasser	5
	99.

Obwohl man durch diese Analysen die chemische Constitution des Lazulits nicht genau kennen lernte, indem dabei ein Hauptbestandtheil übersehen wurde: so ergab sich daraus doch so viel, dafs er weder mit dem Feldspath, noch mit dem Lasurstein vereinigt werden dürfe, sondern auf einen eigenen Platz als Gattung im Mineral-Systeme Anspruch mache. Dieses wird, wie ich glaube, die nachstehende Untersuchung ganz aufser Zweifel setzen.

Die *spec. Schwere* des reinen Lazulits von Radergraben bei Werfen im Salzburgischen fand ich bei 13° R. = 3,057.

Vor dem *Löthrohre* ist er für sich unschmelzbar, verliert seine Farbe, färbt die Flamme bläulichgrün, bläht sich etwas auf, zerklüftet sich, und zerfällt in kleine Stücke, besonders wenn er sehr rein ist.

Die *Schwefel-*, *Salpeter-* und *Salzsäure* wirken selbst in der Siedehitze nur sehr schwach ein, lösen nur sehr wenig von ihm auf, und zerstören seine Farbe nicht, sondern erhöhen sie vielmehr etwas; wenn er aber vorher ausgeglühet worden, so wird er von diesen Säuren bis auf einen geringen Antheil aufgelöst *).

*) Ich habe schon öfters die Erfahrung gemacht, dafs mehrere erdige Mineralien nach dem Ausglühen viel stärker und schneller von den Säuren angegriffen werden als im frischen Zustande. Von dieser Art sind besonders diejenigen, welche in ihrer Mischung viel von einem Alkali oder einer alkalischen Erde enthalten; z. B. der *Prehnit*, *Zoisit*, *Vesuvian etc.*, welche sich nach dem Ausglühen in den Säuren vollkommen auflösen und damit eine Gallerte bilden. Die Behandlung dieser Mineralien mit Alkalien oder alkalischen Erden, um sie aufzuschliefsen, ist daher ganz überflüssig, weil dadurch keine andere Veränderung in ihnen vorgeht, als die ist, welche sie für sich selbst im Feuer erleiden, und die Furcht, welche man vor dem Ausglühen hat, wenn man dergleichen Mineralien geradezu durch Säuren zersetzen will, ist ganz ungegründet. Ich werde hierüber bei einer andern Gelegenheit mehr sagen und dieses sonderbare Verhältnifs zu erklären suchen.

Durch das *Ausglühen* erleidet er einen *Gewichtsverlust* von beiläufig 6 Procent, wenn er rein ist. Derjenige, welchen ich zur Analyse anwendete verlor im Feuer genau 6,06 Procent, der unreine hingegen von Krieglach nur 5,4 Procent. Seine Farbe wird im Feuer zerstört. — Seine übrigen Kennzeichen anzugeben halte ich für überflüfsig, da er in mehrern mineralogischen Werken ausführlich beschrieben ist.

Seine *Bestandtheile* sind nach meiner hier folgenden Analyse *Phosphorsäure*, *Thonerde*, *Talkerde*, *Kieselerde*, *Eisenoxydul* und *Wasser*, für welches ich den Gewichtsverlust im Feuer nehme.

Analyse.

Nachdem ich mich durch einen vorläufigen Versuch von der Gegenwart der Phosphorsäure, welche sich schon vor dem Löthrohre zu erkennen giebt, überzeugt hatte, unternahm ich die Analyse mit 35 Gran des reinsten Lazulits vom Radergraben im Salzburgischen. Die dabei erhaltenen Resultate gebe ich so an, als wenn zur Zersetzung 100 Gran genommen worden wären.

1. Das zum feinsten Pulver zerriebene Mineral wurde mit der nöthigen Menge Kali-Lauge im Platintiegel über der Weingeist-Lampe eingekocht, und gelinde geglüht. Die Masse nahm eine blafs ziegelrothe Farbe an. Sie wurde in Wasser aufgeweicht und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb ein ziegelrother Rückstand (A).

2. Die alkalische Auflösung, in welcher die Phosphorsäure und der gröfste Theil der Thonerde enthalten war, versetzte ich mit einer Kiesel-

feuchtigkeit, in welcher 60 Gran reiner Kieselerde *) enthalten waren, und liefs sie in einer silbernen Pfanne eine kurze Zeit sieden. Es entstand ein starker, aus Kali, Thon- und Kieselerde bestehender Niederschlag (B), welcher auf dem Filtrum gesammelt wurde, und die Phosphorsäure blieb aufgelöst.

5. Die Auflösung wurde mit Salmiak versetzt und zur Trocknifs abgedampft. Die trockne Masse wurde wieder in Wasser aufgelöst, wobei etwas Kieselerde zurückblieb, welche keine Spur von Thonerde enthielt. Der Flüssigkeit, welche neutral war, wurde etwas Ammoniak zugesetzt, und hierauf die Phosphorsäure mit salzsaurem Kalk präcipitirt. Der Präcipitat löste sich unter Entwicklung vieler Luftbläschen vollkommen in Salzsäure auf. Um aus dieser Auflösung alle Kohlensäure zu verjagen, wurde sie zum Sieden erhitzt, der phosphorsaure Kalk daraus mit

*) Um mir reine Kieselerde zu verschaffen, welche ich seit einiger Zeit bei verschiedenen analytischen Arbeiten öfters in Anwendung bringe, schlage ich sie aus der, auf gewöhnliche Weise bereiteten Kieselfeuchtigkeit mit Salmiak nieder, digerire sie mit Salzsäure und wasche sie gut aus. Diese so bereitete Erde ist sehr fein und etwas fettig anzufühlen, und löst sich in Kali und Natrum bei der gewöhnlichen Temperatur unter starker Erwärmung auf. Wird sie mit einer geringen Menge Kali übergossen, so saugt sie es begierig ein, und erhärtet zu einer glasartigen Masse, welche sich sehr stark an die Gefäfse anlegt. Dieser Versuch ist mir jedoch nicht immer gelungen, und ich kenne die Umstände noch nicht genau, von welchen das Gelingen desselben abhängig ist.

Ammoniak niedergeschlagen, und mit heifsem Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Ausglühen wog er 92,5 Gran. Er hatte ein gummiartiges Ansehen, war vor dem Löthrohre nicht schmelzbar, färbte die Flamme nicht, aufser wenn er zuvor in Schwefelsäure getaucht wurde, und löste sich ohne das mindeste Brausen in Salpetersäure auf. Er war folglich neutral. Um mich noch mehr von der Gegenwart der Phosphorsäure zu überzeugen, setzte ich zu einem Theil der salpetersauren Auflösung essigsaures Blei, womit ich einen Niederschlag erhielt, welcher vor dem Löthrohre zu einem polyedrischen Kügelchen schmolz; zu einem andern Theil brachte ich salpetersaures Quecksilber, welches einen Niederschlag hervorbrachte, der beim Ausglühen im Platintiegel einen glasartigen Rückstand gab. Der mit salzsaurem Kalk erhaltene Präcipitat war also bestimmt phosphorsaurer Kalk; und wenn dieser 0,452 Theile Phosphorsäure enthält, wie ich ohnlängst dargethan habe; so beträgt die *Phosphorsäure* im *Lazulit* 41,81 Procent.

4. Der Niederschlag B wurde, um die Thonerde zu gewinnen, in Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung gieng schnell und unter Erwärmung von Statten, und es bildete sich eine sehr steife Gallerte, welche eingetrocknet, zerrieben, und mit Wasser und etwas Salzsäure behandelt wurde. Aus der Auflösung wurde nun die *Thonerde* mit Ammoniak niedergeschlagen. Sie wog nach dem Ausglühen 31,53 Gran. Die Löthrohrflamme färbte sie etwas grünlich, zum Beweise, dafs sie nicht ganz frei von Phosphor-

säure war; in Schwefelsäure löste sie sich bis auf einen höchst unbedeutenden Rückstand auf, und die Auflösung schoſs, nachdem sie mit etwas Kali versetzt worden, zu Alaun-Krystallen an.

5. Der ziegelrothe Rückstand (A) wurde, um die Talkerde zu extrahiren, mit Salmiak-Auflösung beinahe bis zur Trockne eingekocht, und mit Wasser wieder aufgeweicht und filtrirt. Der auf dem Filtrum gesammelte Rückstand (C) wurde gut ausgesüſst, und die abgelaufene Flüssigkeit mit Kali gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Es schied sich die *Talkerde* aus, welche nach dem Ausglühen 9,54 Gran wog. Sie bildete mit Schwefelsäure Bittersalz, wobei sich einige haarförmige Krystalle absetzten, die vermuthlich in Gyps bestanden.

6. Der Rückstand C wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockniſs abgedampft, die trockne Masse mit etwas Salzsäure wieder aufgeweicht und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb *Kieselerde* zurück, welche nach dem Ausglühen 2,1 Gran wog.

7. Die von der Kieselerde abfiltirte Auflösung wurde mit Ammoniak gefället, und der braunrothe Niederschlag (D) aufs Filtrum gebracht. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Es erfolgte kein Niederschlag, zum Beweise, daſs keine Kalkerde vorhanden war.

8. Der Niederschlag (D) wurde noch feucht in Kali-Lauge getragen und gekocht. Aus der filtrirten alkalischen Auflösung wurde durch

Salmiak eine kleine Portion Thonerde gefällt, welche nach dem Ausglühen 4,2 Gran wog. Die *sämmtliche Thonerde* beträgt folglich 35,75 Gran. Das auf dem Filtrum gesammelte Eisenoxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit etwas Salpetersäure versetzt, gekocht, und mit Ammoniak präcipitirt. Das hiedurch auf das Maximum der Oxydation gebrachte Eisenoxyd wog nach dem Ausglühen 2,95 Gran. Da sich aber im Lazulit das *Eisenoxyd* ohne Zweifel auf dem Minimum der Oxydation befindet, so kann es demnach nur 2,64 Gran betragen.

Durch diese Analyse haben sich also als Bestandtheile des Lazulits ergeben:

Phosphorsäure	41,81
Thonerde	35,73
Talkerde	9,34
Kieselerde	2,10
Eisenoxydul	2,64
Wasser	6,06
	97,68.

Der Lazulit ist folglich ein phosphorsaures Salz, und da seine wesentlichen Bestandtheile höchst wahrscheinlich nur Phosphorsäure, Thonerde und Talkerde nebst Krystallisationswasser sind; so ist er als ein *Doppelsalz* von *phosphorsaurer Thonerde* (Lasionit?) und *phosphorsaurer Talkerde* zu betrachten, was durch *phosphorsaures Eisen blau gefärbt* ist. Im Mineralsystem kommt er daher als eine eigene Gattung neben dem Apatit und Lasionit zu stehen.

Um zu beweisen, dafs auch der sogenannte *Blauspath* zu dieser Gattung gehöre, unterwarf ich ihn

ebenfalls einer Untersuchung, ich richtete aber dabei mein Augenmerk nur auf die Phosphorsäure, weil mir kein so reines Stück zu Gebote stand, was für eine quantitative Analyse geeignet gewesen wäre. Ungeachtet der vielen ihm beigemengten Talk-Blättchen resultirten doch 35 *Procent Phosphorsäure.* Daraus läfst sich ziemlich bestimmt schliefsen, dafs der Blauspath dieselbe chemische Constitution habe, wie der Lazulit, und mit diesem zu Einer Gattung gehöre.

Um das quantitative Verhältnifs der wesentlichen Bestandtheile dieser Gattung genau zu bestimmen, und die Säure gehörig unter die Basen zu vertheilen, was bei den phosphorsauren Salzen noch immer eigene Schwierigkeiten hat, sind wiederholte und abgeänderte Untersuchungen nöthig; um so mehr, da ich bei meiner Analyse einen nicht unbedeutenden Abgang hatte, und die von mir erhaltenen Resultate, abgesehen von der Phosphorsäure, sehr abweichend von denen sind, welche *Klaproth* und *Trommsdorf* dargelegt haben. Ich würde daher auch die Analyse wiederholt, und auf eine andere Weise veranstaltet haben, wenn mir noch reiner Lazulit zu Gebote gestanden hätte. — Bei *Klaproth's* und *Trommsdorf's* Analyse hat sich nur ein geringer Verlust ergeben, was mir besonders auffallend ist. Denn wenn auch die Phosphorsäure, welche der Thonerde angehört, mit der Thonerde auf die Wagschaale gekommen ist, so sollte man doch glauben, dafs diejenige Portion hätte verloren gehen müssen, welche von der Talkerde und dem Eisenoxyd in Anspruch genommen wird. — In Betreff des Kiesel- und Talkerdegehalts weichen unsere Analysen sehr von einander ab; was vielleicht Zweifel

gegen die Richtigkeit meiner Untersuchung erregen könnte. Ich will nicht in Abrede seyn, dafs mir bei meiner Verfahrungsart nicht habe eine kleine Quantität Kieselerde entkommen können, aber von einem Verlust von mehrern Procenten könnte ich in der That keine Rechenschaft geben. Es ist mir daher sehr wahrscheinlich, dafs die Kieselerde blofs ein zufälliger Bestandtheil, oder vielmehr ein Gemengtheil des Lazulits sey, und dafs die genannten Chemiker entweder mit Quarz sehr verunreinigte Exemplare davon analysirt haben, oder dafs ihnen bei der Analyse etwas phosphorsaure Thonerde unter die Kieselerde gekommen sey. Wird nämlich dieses Mineral mit Kali aufgeschlossen, und in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft und eingetrocknet um die Kieselerde abzuscheiden; so verläfst die Salzsäure auch die phosphorsaure Thonerde, und wenn bei der Behandlung der trocknen Masse mit Wasser nicht eine hinlängliche Quantität Salzsäure in Anwendung gebracht wird, so mufs die phosphorsaure Thonerde wenigstens zum Theil mit der Kieselerde unaufgelöst zurückbleiben.

Was den Talkerdegehalt anbelangt, so hat ihn *Trommsdorf* vermuthlich zu grofs angegeben, und es war darunter vielleicht noch etwas Thonerde, welche, wie bekannt, und wie besonders *Morveau* und *Chenevix* bewiesen, mit der Talkerde eine starke Verwandtschaft hat, und sich durch Natrum, welches *Trommsdorf* als Scheidungsmittel in Anwendung brachte, davon nicht vollkommen scheiden läfst *).

*) Ich finde den Salmiak als das beste Scheidungsmittel dieser Erden, den ich auch bei dieser Analyse in Anwendung gebracht habe. Wird der frische Nieder-

Uebrigens will ich diese Sache, über welche nur wiederholte Versuche entscheiden können, einstweilen dahin gestellt seyn lassen. So viel ist gewiſs, daſs die Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandtheil des Lazulits ausmacht; und dieses ist es, was ich durch diese Untersuchung vorzüglich darthun wollte. Ich hoffe dadurch, so wie durch die Untersuchung des Lasionits den Analytikern Anlaſs gegeben zu haben, auf diese Säure, durch welche man schon öfters zu Irrthümern verleitet wurde, eine besondere Aufmerksamkeit zu richten, und einige schon analysirte Mineralien neuerdings auf einen Phosphorsäuregehalt zu untersuchen; und ich zweifle nicht, daſs mehrere (z. B. der Türkis) ein erwünschtes Resultat geben werden.

---

schlag von Thon- und Talkerde mit Salmiak-Auflösung gekocht, so löst sich unter Entwicklung von Ammoniak die Talkerde zu dem bekannten Doppelsalze auf, und die Thonerde bleibt zurück. — Bei dieser Gelegenheit muſs ich bemerken, daſs, wenn man aus einem Gemische von einem Thon- und Talksalze die Erden mit einem Alkali präcipitirt, auch von diesem eine Portion niederzufallen, und eine dreifache Verbindung von Thonerde, Talkerde und dem zur Präcipitation angewandten Alkali zu entstehen scheint. Selbst Ammoniak scheint hier keine Ausnahme zu machen; denn wenn man den damit erhaltenen sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit einem feuerbeständigen Alkali behandelt, so entwickelt sich immer eine bedeutende Menge von Ammoniak, indem jenes seine Stelle einnimmt. Es ist mir daher nicht unwahrscheinlich, daſs man einst das flüchtige Laugensalz, wovon schon *Rose* eine Spur im Ichthyophthalm gefunden hat, in einer ähnlichen Verbindung im Mineralreiche antreffen wird.

Bericht
über
den Kern-Pfannenstein von Berchtesgaden und Reichenhall.

Vorgelesen in der Königl. Akad. der Wissenschaften.

Von

A. VOGEL in München.

Unser hochverehrter College, der Herr General-Administrator *v. Flurl*, hat im Namen der K. B. Salinen an die K. Akademie der Wissenschaften das Gesuch gestellt, den Kern-Pfannenstein aus Berchtesgaden zu prüfen, und vorzüglich die mit ihm verbundene Quantität Glaubersalz zu bestimmen.

Es wurde mir dieser Gegenstand zu einer nähern Untersuchung übergeben, und ich habe die Ehre hierüber folgende Resultate der deſshalb angestellten Versuche vorzulegen.

Herr Bergrath *Unzer* hat bekanntlich schon vor 25 Jahren das Auslaugen des Kern-Pfannensteins, in Hinsicht auf Kochsalz, empfohlen, und seine Methode wurde auf der Saline Salzliebenhall mit Erfolg ausgeführt *).

Späterhin schlug Hr. *Nicolas*, ein französischer Chemiker, in einem Bericht an das National-Insti-

*) S. *Crell* chemische Annalen, 2. Bd. S. 485. 1794.

tut zu Paris, Mittel vor, den Pfannenstein, welcher damals zum Theil als Dünger gebraucht wurde, auf Salz zu benutzen *).

Da der Pfannenstein eine beträchtliche Menge Salz enthält, so ist man heut zu Tage in den meisten Salinen der civilisirten Staaten Europens von dem Nutzen, ihn durch Wasser oder an salzarmen Soolen auszulaugen, vollkommen überzeugt.

Die Meinungen über die zusammengesetzte Natur des Pfannensteins sind indessen noch sehr getheilt, und bedurften in der That etwas genauer, wie bisher geschehen war, beleuchtet zu werden.

Durch die Anwendung, welche mein Vorgänger, der verstorbene *Gehlen* mit dem Glaubersalz bei der Glasbereitung statt der Pottasche machte, wurden einige Glasfabrikanten im Vaterlande veranlafst, den Gebrauch des Glaubersalzes einzuführen.

Sie kamen daher auf den Gedanken, dafs das Glaubersalz in grofser Menge im Pfannenstein vorhanden seyn müsse, und dafs die K. Salinen den zur Glasfabrikation erforderlichen Bedarf an Glaubersalz für die Glashütten liefern könnten, wenn nur erst eine Methode ausgemittelt seyn würde, wie man das in dem Pfannenstein enthaltene Glaubersalz *rein* darstellen könnte.

Diese aufgestellte Meinung zu bestätigen, oder ihren Ungrund darzuthun, war der Zweck, den ich durch die folgenden über diesen Gegenstand angestellten Versuche zu erreichen bemüht war.

---

*) *S. Nicolas* sur les Salines nationales du Departement de la Meurthe in den Annales de Chimie B. 22. S. 78.

Dafs der Pfannenstein nicht gröfstentheils aus Gyps besteht, wie einige Chemiker behaupten, sondern dafs er bei weitem mehr Kochsalz als Gyps enthält, davon kann man sich leicht durch einen ganz einfachen Versuch überzeugen.

Man nehme nur 1 Pf. ganzen oder gestofsenen Pfannenstein, löse ihn in 3 Pf. kaltem Wassers auf, und giefse die Flüssigkeit nach einigen Tagen vom Bodensatz klar ab; wenn man sie alsdann abraucht, wird man über $\frac{3}{4}$ Pf. Salz erhalten.

Um indefs die Bestandtheile desselben mit Bestimmtheit angeben zu können, wurden 100 Grammen gestofsener Pfannenstein aus Berchtesgaden bei einer Wärme von 80° Reaumur getrocknet, wobei ein Gewichtsverlust von 3 Procent wahrgenommen wurde, welcher dem adhärirenden Wasser zuzuschreiben ist.

Der auf diese Weise getrocknete Pfannenstein wurde nun sehr fein gerieben, und 4mal mit absolutem Alkohol gekocht, um die zerfliefslichen Salze aufzulösen. Die geistigen Flüssigkeiten vermengt und abgeraucht, liefsen 1,50 Grammen Rückstand, welcher aus 0,95 Grammen Kochsalz, und aus 0,55 Grammen eines zerfliefslichen Salzes zusammengesetzt war. Letzteres enthielt aber keinen Kalk, wurde nicht durch kleesaure Salze, sondern durch Ammoniak getrübt, es bestand daher nur aus salzsaurer Bittererde, und enthielt keine Spur von salzsaurer Kalkerde.

Nachdem der feingeriebene Pfannenstein durch kochenden Alkohol erschöpft, und wieder getrocknet war, wurde er in 3 Theilen kalten Wassers aufgelöst; die filtrirte Flüssigkeit erlitt nun keine

Trübung mehr durch Ammoniak; woraus mit Gewiſsheit hervorgeht, daſs der Pfannenstein keine schwefelsaure Bittererde, sondern nur salzsaure Bittererde enthält, welche letztere schon durch den Alkohol aufgelöst war.

In einer Auflösung von 100 Grammen Pfannenstein in 300 Grammen Wasser bewirkt der salzsaure Baryt einen Niederschlag, welcher gut gewaschen und geglüht vom Pfannenstein aus Berchtesgaden in 7,20 Grammen schwefelsauren Baryts und vom Pfannenstein der gemischten Soole von Berchtesgaden und Reichenhall in 6,70 schwefelsaurem Baryt bestand.

Es liegt in der Natur der Sache, daſs eine so groſse Menge Gyps, wie hier der erhaltene schwefelsaure Baryt anzeigt, sich *nicht* in der Auflösung befinden konnte; es wurde aber durch dieſs Resultat auſser Zweifel gesetzt, daſs hier auſser dem Gyps noch ein anderes schwefelsaures Salz vorhanden seyn muſste; daſs der Pfannenstein keine schwefelsaure Bittererde enthält, haben wir schon weiter oben gesehen.

Dieſs hier in Rede stehende schwefelsaure Salz ist wirklich Glaubersalz, wie sich beim Abrauchen der Mutterlauge des Pfannensteins zeigen wird.

Um die Quantität Gyps in der Auflösung des Pfannensteins zu bestimmen, wurden 100 Grammen fein geriebener und mit absoluten Alkohol erschöpfter Pfannenstein in 300 Grammen kalten Wassers aufgelost, und die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensauren Kali versetzt, um den aufgelösten Gyps in kohlensauren Kalk zu verwandeln. Der gut gewaschne, in kohlensaurem Kalk bestehende Nieder-

schlag wurde mit Schwefelsäure vermengt und geglüht, wodurch 1 Gr. Gyps erhalten wurde. Diese Quantität Gyps muſs von den 7,20 Grammen schwefelsauren Baryts, welche, wie weiter oben erwähnt, erhalten wurde, abgezogen werden, hieraus ergiebt sich, daſs 6,20 schwefelsaurer Baryt anzunehmen sind.

Diese 6,20 schwefelsaurer Baryt zeigen 2 Schwefelsäure an, wodurch 8 Procent krystallisirtes oder noch nicht völlig 4 Procent wasserfreies Glaubersalz angedeutet werden.

Da sich nun das Glaubersalz nur in geringer Quantität im Pfannenstein befindet, so war es auch keine leichte Aufgabe, seine gänzliche Abscheidung vom Kochsalz durch Krystallisiren zu bewirken, und ohne Hülfe des salzsauren Baryts war es nicht möglich, die respective Proportion desselben genau zu bestimmen. Indessen gelingt es doch, das Glaubersalz gröſstentheils krystallisirt zu erhalten, wenn man den Versuch mit einer beträchtlichen Masse Pfannenstein anstellt.

Ich lieſs zu dem Ende 20 Pf. gestoſsenen Pfannenstein in 60 Pf. kalten Wassers auflösen, filtrirte die Flüssigkeit nach einigen Tagen, und wusch den unauflöslichen Rückstand so lange mit kaltem Wasser, bis das salpetersaure Silber nicht mehr davon getrübt wurde.

Die Flüssigkeit wurde in einer groſsen flachen Porcellan-Schale gekocht, das sich abscheidende Salz mit einem Schaum-Löffel ausgehoben, und auf ein gespanntes Leintuch zum Abtröpfeln gebracht.

Als sich beim Kochen kein Salz mehr absetzte, und die Lauge schon ziemlich weit abgeraucht war,

brachte ich sie in ein kühles Zimmer, wo sich nach 24 Stunden glänzende durchsichtige Prismen von Glaubersalz neben einigen Würfeln von Kochsalz krystallirt hatten. Beim Abrauchen der Flüssigkeit erhielt ich 80,50 Kochsalz, in der Mutterlauge blieben Glaubersalz, die salzsaure Bittererde und 5,50 Kochsalz.

Werden 100 Theile Pfannenstein in 300 Theilen Wasser aufgelöst, so bleibt ein unauflöslicher Rückstand, welcher gewaschen und scharf getrocknet vom Pfannnenstein aus Berchtesgaden 4½ Procent und aus dem der gemischten Soole von Berchtesgaden und Reichenhall 5 Procent beträgt.

Dieser Rückstand ist nicht reiner Gyps, wie man bisher geglaubt hatte; er löst sich zum Theil in schwacher Salzsäure mit Aufbrausen von kohlensaurem Gas auf, und die Salzsäure ist nun mit Kalkerde, Bittererde und einer Spur von Eisenoxyd geschwängert. Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bleiben vom Pfannenstein aus Berchtesgaden 4 Procent Gyps, nebst einer Spur von organischen Trümmern zurück.

Der unauflösliche Rückstand vom Pfannenstein besteht daher aufser dem Gyps, aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Bittererde, aus organischen Trümmern und einer Spur Eisen; letzteres mag wohl zufällig in den Salinen seinen Ursprung den Eisen-Geschürren zu verdanken haben.

Obgleich der Pfannenstein 3 Procent adhärirendes Wasser oder Feuchtigkeit enthält, so scheinen doch die Salze selbst, aus welchen er zusammengesetzt ist, kein Krystallisationswasser, oder wenigstens keine beträchtliche Menge desselben zu ver-

schlieſsen, denn der gestoſsene Pfannenstein auf glühende Kohlen geworfen, knistert nicht, wie das Kochsalz, und bei einem schwachen Glühefeuer verliert er auſser der Feuchtigkeit nur unbedeutend wenig am Gewicht. Er ist daher ein von Krystallisationswasser befreites Kochsalz mit Gyps, welcher ebenfalls wasserfrei zu seyn scheint.

Da die Menge Glaubersalz, welche sich im Pfannenstein befindet, wie aus den eben angeführten Versuchen hervorgeht, nur sehr unbedeutend ist, so wird die Hoffnung, dieses Salz mit Vortheil für die Glashütten benutzen zu können, sehr geschwächt.

Es ist wahr, daſs bei einer strengen Winterkälte die Ausbeute wohl etwas gröſser ausfallen könnte, beträchtlich kann sie aber nie werden, weil, wenn das Glaubersalz auch auf Kosten des Gyps gebildet werden sollte, 4 bis 5 Procent Gyps keine groſse Massen Glaubersalz erzeugen können.

Die von *Scheele* im Jahr 1785 entdeckte Zerlegung des Kochsalzes durch schwefelsaure Bittererde mit Hülfe der Frostkälte, welche die Entstehung des Glaubersalzes, und der salzsauren Bittererde zur Folge hat, ist von *Gren* während des strengen Winters 1795 in den Sächsichen Salzwerken bei den mit gradirter Salzsoole angefüllten Bassins auf das vollkommenste bestätiget worden *). Daſs bei dieser strengen Winterkälte ein groſser Verlust für das Kochsalz entsteht, und daſs die niedrige Temperatur auf seine Güte einen mächtigen Einfluſs haben kann, indem sich eine Menge zerflieſsliches Salz

---

*) S. *Gren's* neues Journal d. Physik. B. 4. S. 224.

(salzsaure Bittererde) bildet, wird jedem Sachverständigen einleuchtend seyn.

Mehrere Versuche im Kleinen haben mich von dieser gegenseitigen Zerlegung der Salze bei einer niedrigen Temperatur überzeugt; ich liefs zu diesem Entzweck eine Auflösung von 2 Pf. Bittersalz und 1 Pf. Kochsalz in 5 Pf. Wasser 6 Stunden in einem Gemeng von Schnee und Salz stehen. Das Thermometer nach Reaumur in diefs Gemeng gebracht, fiel bis auf 15° unter dem Gefrierpunkt. Nachdem die gefrorne Masse durch Erhitzen wieder aufgelöfst war, wurde sie in ein kühles Zimmer gebracht, wo nach 24 Stunden schöne Glaubersalz-Krystalle angeschossen waren. Ich glaube aber auch bemerkt zu haben, dafs, wenn man die Auflösung der beiden benannten Salze lange kochen läfst, dieselben auch eine partielle Zersetzung erleiden, wobei sich etwas Glaubersalz bildet; jedoch werde ich auf diesen Gegenstand bei meiner nächstens vorzunehmenden Analyse des Baierischen Kochsalzes wieder zurückkommen.

Auch die Zerlegung des Pfannensteins durch Schwefelsäure bietet kein Mittel dar, das Glaubersalz auf eine vortheilhafte Art zu bereiten. Als ich 5 Pf. gestofsenen Pfannenstein mit 2 Pf. Schwefelsäure, welche mit 1 Pf. Wasser vermengt war, in einer Retorte zersetzte, um das salzsaure Gas zu gewinnen, erhielt ich aus dem in kochenden Wasser gelöfsten Rückstand $3\frac{1}{2}$ Pf. krystallisirtes Glaubersalz, welche beinahe $1\frac{1}{4}$ Pf. trocknes Glaubersalz enthalten.

Man sieht leicht ein, dafs diese Methode, das Kochsalz vermittelst der Schwefelsäure in Glauber-

salz zu verwandeln, sehr kostspielig ist. Das auf diese Weise bereitete Glaubersalz würde, selbst bei sehr billigen Preise der Schwefelsäure, und wenn man auch von der erhaltenen Salzsäure Gebrauch im Handel machen könnte, zu hoch im Preise kommen.

Der Pfannenstein aus den Salzquellen zu *Dieuze* und *Chateau* Salins in Lothringen enthält bekanntlich eine grofse Menge Glaubersalz, welches mit Vortheil unter der Leitung des Hrn. Director *Carny* auf folgende Weise gewonnen wird.

Der gestofsene Pfannenstein wird in Tonnen gebracht, und mit kaltem Wasser ausgelaugt, in der Absicht, das Kochsalz gröfstentheils aufzulösen, dessen Gegenwart der Krystallisation des Glaubersalzes ein mächtiges Hindernifs in den Weg legen würde. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit abgegossen, und der Rückstand in kochendes Wasser gebracht, aus welcher Auflösung sich das Glaubersalz, wenn dieselbe die gehörige Dichtigkeit hat, krystallisirt. Das Anschiefsen des Glaubersalzes geht im Winter mit grofser Leichtigkeit von Statten, und kann im Sommer nur selten mit Vortheil unternommen werden.

Sollte man es der Mühe werth halten, die geringe Quantität Glaubersalz aus dem Pfannenstein zu Berchtesgaden zu extrahiren, so würde die eben angegebene Methode allerdings zu empfehlen seyn.

Resultate.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor:
1. dafs der Pfannenstein von Berchtesgaden eine zu geringe Quantität Glaubersalz enthält, als dafs er

geeignet seyn sollte, auf Glaubersalz mit Vortheil bearbeitet zu werden.

II. Dafs der Pfannenstein bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. In der Auflösung.

Kochsalz	85,45
Glaubersalz (trocknes) .	4, 0
Gyps	1, 0
Salzsaure Bittererde .	0,55
Feuchtigkeit	3, 0

2. Im unauflöslichen Rückstand

Gyps	4, 0
Kohlensaure Kalkerde / — — — Bittererde	0,50
Eisenoxyd / Organische Trümmer	eine Spur
Summa	98,50.

Ueber
das Vorkommen der Blausäure im Oele der bittern Mandeln.

Vom

Prof. v. ITTNER in Freiburg.

Herr Hofrath *Vogel* hat (in diesem Journale B. 20. S. 59.) eine schätzbare Untersuchung der bittern Mandeln geliefert. Hinsichtlich des schweren ätherischen Oeles der Mandeln bemerkt dieser Gelehrte, er habe darin keine Spur von Blausäure auffinden können, und trete in dieser Hinsicht der Meinung *Bucholz's* und *Schrader's* bei, die aus diesem Oele auch keine Blausäure erhielten. Bei meinen (im J. 1808 angestellten) Versuchen müsse dem Oele, in dem ich eine bedeutende Menge Blausäure auffand, wohl noch eine große Quantität Mandelwasser angehangen haben,*).

Indessen konnte ich mich bestimmt erinnern, bald nach der Destillation das Wasser von dem Oele sorgfältig abgesondert zu haben, was ich thun mußte, um das Gewicht des Oeles bestimmen zu können. Deſshalb entgieng mir auch die vom Hrn. *Vogel* beobachtete Zersetzung des Oeles durch Wasser, die mich sonst wahrscheinlich auch auf die

*) a. a. O. S. 67.

merkwürdige Veränderung desselben bei freiem Zutritte der Luft geführt haben würde.

Als mir die Untersuchung ges Hrn. Hofr. *Vogel's* zu Gesicht kam, handelte ich gerade in meinen chemischen Vorlesungen von der Blausäure. Ich hatte noch eine geringe Quantität *selbst bereiteten* Bittermandelöles vorräthig; das zwar schon 4—5 Jahre alt, aber in seinen äufsern Eigenschaften, etwas dunklere Goldfarbe abgerechnet, gar nicht verändert war. Ein Tropfen, auf einer Glasplatte der Luft ausgesetzt, krystallisirte nach ein paar Minuten, ganz der Angabe von *Vogel* entsprechend. In Gegenwart meiner Zuhörer mischte ich wenige Tropfen dieses Oeles mit ätzender Kalilösung, behandelte die Mischung auf die bekannte Weise mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Salzsäure, und erhielt eine verhältnifsmäfsig bedeutende Menge blausaures Eisen.

Den Rest des Oeles verwendete ich zu sorgfältigem quantitativem Versuche. Das Gewicht des Oeles betrug genau sechs Decigrammen. Diese wurden mit sechs Grammen einer Lösung von reinem Kali, die ein Drittel ihres Gewichtes Kalihydrat enthielt, durch anhaltendes Schütteln gut vermengt. Nach einigen Minuten wurde zu der weifslichtrüben Flüssigkeit eine Lösung des grünen schwefelsauren Eisens im Ueberschusse zugesetzt, wodurch ein voluminöser dunkel bläulichgrüner Niederschlag entstand, und nach Zeit einer halben Stunde das freie Eisenoxydulhydrat durch im Uebermaafs zugesetzte Salzsäure weggenommen. Aus der anfänglich hellblauen Flüssigkeit hatte sich nach Verlauf von 24 Stunden ein bedeutender Niederschlag von trefflich dunkelblauem blausaurem Eisen zu Boden

gesetzt. Nach dem sorgfältigsten Auswaschen und Trocknen bei einer Temperatur von + 80° R. betrug sein Gewicht genau *ein Decigramm*.

Hundert Theile dieses Bittermandelöles haben also 16,66 blausaures Eisen geliefert.

Nach meiner, in den Beiträgen zur Geschichte der Blausäure gelieferten Untersuchung, die mit *Klaproth's* Angabe völlig, und mit *Meinecke's* stöchiometrischer Berechnung*) beinahe übereinstimmt, enthalten 100 Th. blausaures Eisen 48 Th. Blausäure**). In den 16,66 Th. blausauren Eisens sind folglich 7,968 Blausäure befindlich, und somit kann man annehmen, dafs 100 Th. jenes ätherischen Mandelöles in gerader Zahl 8 Th. *wasserfreie* Blausäure enthalten; eine mehr als hinreichende Menge, um die giftigen Wirkungen des Bittermandelöles begreiflich zu machen.

Dafs ich bei meinen früheren Versuchen noch mehr blausaures Eisen erhalten hatte, mag daran liegen, dafs jenes Oel *frisch bereitet* angewandt wurde; vielleicht auch daran, dafs das erhaltene blausaure Eisen nicht so völlig trocken war. Was die Versuche *Buc[illegible]z's* betrifft, so hat *Bucholz* doch allerdings aus dem Bittermandelöle blausaures Eisen erhalten, und zwar aus fünf Tropfen $\frac{1}{2}$ Gran***). Die Versuche *Schrader's* habe ich nicht gleich zur Hand, vielleicht hat *Schrader* sich zum Fällen einer

*) In d. Journ. B. 17. S. 314.

**) Es ist bei *dieser* Berechnung natürlich gleichgültig, ob man das Berlinerblau als *blausaures* Eisenoxydulоxyd, oder als Hydrat des *Cyaneisens* ansieht.

***) *Gehlen's* neues Journal B. 1. S. 91.

Eisenlösung bedient, die blofs Eisendeutoxyd enthielt, und folglich aus bekannten Gründen nicht fähig war, mit rein blausauren Salzen Berlinerblau zu bilden.

Aus der Untersuchung Hrn. Hofr. *Vogel's* gienge nun hervor, dafs dieselben bittern Mandeln, von denen man ein blausäurehaltiges destillirtes Wasser erhält, zugleich auch ein gänzlich von Blausäure freies ätherisches Oel liefern können. Sonst zeigt aber die Blausäure gegen ätherische Oele stärkere Anziehung, als gegen Wasser. —

Ich ersuche die Chemiker, die Bittermandelöl vorräthig haben, dasselbe auf Blausäure zu prüfen, indem dieser Gegenstand in mehrfacher Beziehung von Interesse ist.

Bemerkungen
über
Daniells Theorie die specifische Schwere der Krystalle betreffend.

In einem Brief an den Herausg. der Ann. of philosophy

von

Pat. ADDLE Esq.

(Aus *Thomsons* Ann. of phil. N. 62. Febr. 1818. p. 125. übersetzt von *H. Eisenbach*, Mitgliede der phys. Gesellschaft von Studierenden zu Erlangen und revidirt vom *Herausgeber*.)

Mein Herr!

Ich gehöre zu denen, welchen physikalische Untersuchungen jederzeit das gröfste Vergnügen machten; da ich aber von der Welt sehr abgesondert lebe, und in geringer Verbindung mit Naturforschern bin, so kann ich blofs mittelst der öffentlichen Journale mich mit den Fortschritten und Entdeckungen der Wissenschaft bekannt machen. Ein freudiges Erstaunen ergriff mich beim Anblick der in der That aufserordentlichen, scharfsinnigen, vortrefflichen und, so viel ich weifs, bis jetzt noch ganz neuen Theorie von der specifischen Schwere der Krystalle vom Hrn. *Daniell* in N. VII. des Journals of royal Institution. Dieses Journal, unter der Leitung einer so gelehrten Versammlung herausgege-

ben, und von Professoren *) besorgt, die sich eben so sehr durch ihre Vorsicht, als durch ihre Talente auszeichnen, leistet natürlich Gewähr, daſs nichts gemeines, noch absurdes in seinen Blättern gefunden werden könne. Ich unternahm also die Prüfung dieser Theorie mit dem Zutrauen, welches solche Gewährsmänner mir einflöſsen muſsten. Die Bildung der Krystalle aus kuglichen Atomen, welche Dr. *Wollaston* in den Phil. Transact. darstellt, hat schon früher meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen; und wiewohl ich lang genug lebte, um zu erfahren, daſs die Zuckungen eines Froschschenkels auf die Zerlegung der Alkalien leitete: so kam es mir doch ganz unerwartet, daſs Dr. *Wollaston's* Theorie (so artig sie ist und unterhaltend) gleichfalls nur ein Glied in der groſsen Kette der Entdeckungen gewesen seyn und Hrn. *Daniell* zur Begründung einer Theorie gedient haben sollte, welche geradezu darauf ausgeht die meisten in der Physik angenommenen Meinungen umzustürzen.

Hrn. *Daniells* Theorie besitzt das Kennzeichen aller groſsen Erfindungen — Einfachheit; und kann nicht bündiger oder schöner dargestellt werden, als mit seinem eigenen Worten. Er bezieht sich auf

*) Herr *Brande* ist bekanntlich Herausgeber dieses Journals und schon aus dem, was daraus B. 18. S. 171. Not. u. B. 24. S. 291. d. J. erwähnt ist, können unsere Leser ohngefähr den Ton beurtheilen, welcher darin vorherrscht, so wie denn auch die Abhandlung des Hrn. *Daniells*, welche im Obigen ihre wohlverdiente Critik erfährt, eine Probe von der Vorsicht und Einsicht gibt, wodurch die Redaction jenes Journ. of the royal Inst. sich auszeichnet. *d. H.*

Figuren, welche ein Kugelhaufen darstellt, geordnet zu einem Tetraëder und Oktaëder, deren Kanten (die Seiten, der sie einschliefsenden Dreiecke) jedesmal aus 4 Kugeln bestehen, und sagt: „das Tetraëder ist von 4 dieser gleichen und ähnlichen Ebenen eingeschlossen, das Oktaëder von 8, so dafs also die ganze Oberfläche des letztern genau das Doppelte von der des erstern ist. Nun ist aber einleuchtend, dafs so gebildete Körper in ihrer specifischen Schwere verschieden seyn müssen, wenn nicht die Zahl der Elementartheile des Oktaëders genau das Doppelte ist, von der des Tetraëders; d. h. wenn nicht bei beiden Constructionsarten die Zahl der Theile in einem gegebenen Raum gleich ist. Man wird aber finden, dafs das Tetraëder aus 20 Kugeln besteht, das Oktaëder hingegen aus 44, so dafs also letzteres mehr als die doppelte Anzahl Theile bei einer doppelten Oberfläche enthält. Die specifische Schwere des letzteren Körpers mufs daher gröfser seyn, als die des erstern."

Man sieht hier eine mathematische Demonstration, der nur das Q. E. D. fehlt, um denen der alten Geometer im Ansehen und Methode nichts nachzugeben; sie ist logisch, und, ich wage es zu sagen, unverbesserlich. Nehmen wir die alte Formel an, so kann man den Satz so aussprechen: die specifischen Schweren der Körper verhalten sich gerade wie die Gewichte und umgekehrt wie die Oberflächen. — Es giebt viele alltägliche Erscheinungen (aber nichts desto weniger bedeutend für diesen Punkt) um diesen Grundsatz zu beleuchten und zu bestätigen. Gold in seiner solidesten Gestalt ist eines der schwersten Metalle; schlägt man es aber zu

Blattgold, oder mit andern Worten, vermehrt man seine Oberfläche, so schwimmt es auf dem Wasser, ja sogar auf dem Aether. Ein trockener Schwamm (der, alle seine Poren mitgerechnet, vielleicht von allen bekannten Körpern, bei gleicher Gröſse, die gröſste Oberfläche besitzt) schwimmt auf unsern leichtesten Flüssigkeiten. Sättigt man ihn mit Wasser, d. h. zerstört man die Oberfläche seiner Poren, so wird er sogleich sinken. Hr. *Daniell* indeſs schlägt einen wissenschaftlicheren Weg ein, um seine Theorie vor den Richterstuhl des Experiments zu bringen. Er sagt: ein Stück Fluſsspath springt entweder in oktaëdrische, oder in tetraëdrische Stücke, „es scheint sich also die ganze Untersuchung auf die zu reduciren: Ist die specifische Schwere einer Fluſsspathmasse, die in oktaëdrische Form zersprungen ist, gröſser als die derselben Masse in Gestalt eines Tetraëders." Dieſs zu bestimmen unternahm er in den Versuch „mit aller der Sorgfalt und Aufmerksamkeit, welche eine so feine Untersuchung erfordert" und fand die specifische Schwere des Oktaëders = 3,057, während die des Tetraëders 2,909 war: er setzt hinzu, „das Resultat dieses Versuchs war *daher* vollkommen genügend." Ja, ganz sicherlich, aber auch ganz überflüssig, wenigstens nach meiner Ansicht; denn wenn ich mich einmal durch einen mathematischen Beweis von der Wahrheit einer Hypothese überzeugt habe, so lasse ich meine Ueberzeugung durch keine Erfahrung wankend machen.

Es werden zwar viele bei diesem Resultat spötteln und bemerken, daſs nach der Theorie die specifische Schwere des Tetraëders hätte = 2,760 seyn

müssen, denn 4,4 : 4,00 = 3,037 : 2,762. — Aber ein Fehler von zwei Einheiten in der ersten Decimalstelle darf nie eine Theorie umstoſsen, welche sich auf einen mathematischen Beweis a priori gründet.

Auſserdem kann ja auch diesen Unterschied, trotz aller Vorsicht, von einem Beobachtungsfehler herrühren. Ich habe mich daher entschlossen (denn Proselyten sind in der Regel Enthusiasten) durch noch entscheidendere Versuche, wo möglich mit noch mehr Feinheit ausgeführt, als die des Hrn. *Daniell*, *unsere* Theorie (wenn er mir anders hier den Pluralis possessivus erlauben will) über allen Streit zu erheben. Unglücklicher Weise bin ich kein Mineralog, ich hatte also keinen Fluſsspath zu dem ich meine Zuflucht nehmen konnte, als etwa zwei Vasen, welche das Kamin unsers Visitenzimmers verzieren; und auſser der Schwierigkeit davon gerade ein tetraëdrisches oder oktaëdrisches Stück abzuschlagen, konnte ich es nicht übers Herz bringen dieſs Opfer zu verlangen von meiner Frau, einer guten Seele, aber ohne Enthusiasmus für dergleichen Materien. Es fiel mir indeſs ein, daſs der Satz, wenn er vom Fluſsspath gälte, eben so bei allen Naturkörpern, festen sowohl als flüssigen, eintreffen müſste. Wenn ich nämlich von demselben Stück Fluſsspath verschiedenes specifisches Gewicht erhalte, je nachdem ich einen oktaëdrischen oder tetraëdrischen Krystall davon abschlage, so folgt, daſs wenn ich dieselbe Flüssigkeit in ein Gefäſs von oktaëdraler oder tetraëdraler Form schlieſse, ich die Oberfläche der flüssigen Masse so ändern werde im Vergleichung mit der Zahl der Elementaratome, daſs sich ihr specifisches Gewicht mit jeder Formänderung des sie enthaltenden Gefäſses ändern muſs.

Mit Hülfe eines rohen Modells verfertigte mir ein geschickter Klempner in dem benachbarten Marktflecken ein oktaëdrisches und ein tetraëdrisches Gefäfs aus gleichen Dreiecken zusammengesetzt, deren eines offen blieb, um die Flüssigkeit hineinzugiefsen. Das Oktaëder hielt 2 Gallonen, denn es wäre thöricht gewesen den Erfolg des Versuchs durch einen zu kleinen Maafsstab schwankend zu machen; und die Wahrheit zu gestehen, ich hasse die jetzt so sehr Mode werdende mikroskopische Chemie. Aufserdem hielt die Bierkanne in meinem Gesindezimmer genau 2 Gallonen, und war dem Augemaafse nach cylindrisch. Ein grofser porcellanener Punschnapf, in welchem alle meine Kinder getauft worden sind, war zwar keine vollkommene Halbkugel, aber näherte sich einer solchen doch so sehr, dafs ich keinen Irrthum von dieser Seite befürchtete, und ein grofser Küchentrichter mufste mir als Kegel dienen. Das Oktaëder wurde auf eines seiner Dreiecke mit der offenen Seite zu oberst gelegt, das Tetraëder mit der Spitze in eine beträchtliche Thonmasse gesteckt, so dafs die offene Ebene vollkommen horizontal stand. So vorbereitet hatte ich die Gefäfse sorgfältig angefüllt mit Wasser, *alles geschöpft aus demselben Brunnen*, und tauchte nun ein vortreffliches *Nicholson*'sches Aräometer nach einander in das Oktaëder, Tetraëder, Küchentrichter, Bierkanne und Punschnapf. Nun, mein Herr, stellen Sie sich meine Bestürzung vor, als ich das Instrument überall dieselbe specifische Schwere anzeigen sah.

Ich änderte die Versuche — destillirtes Wasser statt des Brunnenwassers nehmend, versuchte *At-*

kin's, Sykes's und *Beaumés* Aräometer, mehrmals wiederholt, aber immer mit demselben Erfolg. Nachdem indessen die erste Bestürzung über diesen fehlgeschlagenen Versuch vorüber war, so entdeckte ich bald durch Nachdenken, daſs, da der Druck der Flüssigkeit auf die Seitenwände des Gefäſses genau so groſs ist, als der Druck dieser Seitenwände auf die Flüssigkeit, ich den Unterschied des specifischen Gewichtes nicht finden konnte, wenn sich die Flüssigkeit nicht durch ihre eigene specifische Anziehung in ihrer Form frei erhielte. Und da ich nicht hoffen konnte dieſs zu erreichen, so verlieſs ich diese Versuche als Anomalien, die sich aufklären würden, wenn ich Zeit fände, die nöthigen Correctionen hinsichtlich des Drucks zu berechnen.

Nicht lange darauf in einer mondhellen Nacht, zurückkehrend vom Essen bei einem Nachbar, mitten im Nachdenken über das Problem von der Meereslänge, trat plötzlich ein Experimentum crucis mir vor die Seele.

Ich verschaffte mir 2 Würfel von Blei, die genau gleich schwer waren, und dasselbe specifische Gewicht hatten; jeder Winkel wurde mit dem Reflexions-Goniometer = 90° gefunden, bis auf eine Secunde genau. Ich stellte sie auf den Tisch und theilte beide in zwei gleiche Theile, den einen von oben herunter nach der Diagonale zweier gegenüberliegender Ebenen, den andern von oben herunter parallel mit zweien seiner verticalen Seiten. Auf diese Art entstanden aus dem ersten zwei dreiseitige Prismen, aus dem zweiten zwei rechtwinkliche Parallelepipeda.

Ohne uns nun in eine kleinliche Rechnung einzulassen, so ist klar, daſs da sich die Diagonale eines Quadrats zu seiner Seite wie $\sqrt{2}$ zu 1 verhält, ich bei dem Prisma eine um so gröſsere Oberfläche bekam, als bei dem Parallelepipedon; denn da sich die ursprüngliche Oberfläche der Würfel auf keine Weise änderte, so wird man leicht sehen, daſs die Oberfläche des dreiseitigen Prisma sich zu der des Parallelepipeds verhält = 4,414 : 4. Es erhellt hieraus, sagte ich zu mir selbst, wiederholend die Worte *Daniell's* (welche ich mir wohl eingeprägt), daſs so gestaltete Körper in ihrer specifischen Schwere verschieden seyn müssen, wenn nicht die Zahl der Theile in dem einen die Zahl derselben in dem andern in demselben Verhältnisse übertrifft, als die Oberfläche des einen die des andern.

Ich muſs Ihnen gestehen, mein Herr, daſs ich an die Untersuchung des Gewichts dieser beiden Körper nicht ohne Herzklopfen ging, indem ich befürchtete, ihre neuen Oberflächen möchten Einfluſs auf ihr *Gewicht in der Luft* haben, was meinen Versuch auſserordentlich gestört hätte. Glücklicher Weise war meine Besorgniſs umsonst, sie waren nämlich alle genau gleich schwer.

„Ich begann hierauf ihre specifische Schwere zu untersuchen, indem ich alle Vorsicht anwandte, jede Quelle von Irrthum zu vermeiden," als sich zu meiner gröſsten Erstaunung und Bestürzung auch nicht der geringste Unterschied zeigte.

Meine Wage ist von dem verstorbenen Hrn. *Coventry* verfertigt, mit kegelförmigen Armen, Zapfen aus Rubin, und Zapfenlagern aus Agat; sie dreht sich leicht durch $\frac{1}{100000}$ des aufgelegten Ge-

wichts. Indessen konnte ich doch nach unzähligen Versuchen nicht einmal in der zehnten Decimalstelle eine Aenderung entdecken, und noch weiter zu gehen hielt ich für unnöthig.

Mein Glaube ist zwar durch dieses unerwartete Resultat nicht erschüttert, aber ich gestehe meine Verlegenheit, und nehme meine Zuflucht zu Ihnen um Belehrung. Ich bitte inständig, dafs entweder Sie, oder einer Ihrer Leser, oder Herr *Daniell* selbst, wenn ihm diese Schrift zu Augen kommt, mir über diese ärgerlichen Erscheinungen eine Erklärung geben möge.

Könnte, da es hier auf Oberflächen ankommt, nicht eine anfangende Oxydation diesen Irrthum bewirkt haben? Wenn diefs so ist: so könnte man wohl den Versuch auf eine noch feinere Art mit Platinawürfeln anstellen. Ich habe viele Bücher über diesen Gegenstand nachgeschlagen, aber weder *Galilei*, noch *Boyle*, noch *Hooke*, noch *Newton*, noch *Cotes*, noch *Huyghens*, noch die Familie *Bernoulli*, noch irgend ein älterer oder neuerer Schriftsteller, den ich zu Rathe zog, erwähnt das Wort *Oberfläche* in Beziehung auf specifische Schwere; sie gebrauchen beständig den Ausdruck *Inhalt*.

Ich will im meinen Leben mich nicht auf kleinliche metaphysische Distinctionen zwischen Inhalt und Oberfläche einlassen. Bei allen praktischen Zwecken gelten sie uns gleich: wenn der Inhalt gröfser wird, so wird die Oberfläche gröfser; und umgekehrt, wenn diese zunimmt, so nimmt jener auch zu. Auch kann ich bei meiner Seele nimmermehr verstehen, was jene alten Mathematiker mit Körpern von gröfstem Inhalt und kleinster Oberfläche wollen. Das sind Spitzfindigkeiten, mit

denen ich mir den Kopf nicht zerbrechen will. Es ist ganz klar, daſs wenn sie in ihren Deductionen eine so wesentliche Betrachtung wie die der Oberfläche ausgelassen haben, die Lehren von der Brechung, Schwerkraft, und alle mit der Dichtigkeit verbundene Lehrgegenstände von neuem durchgesehen und berichtigt werden müssen.

Es ist eine sehr merkwürdige Geschichte, und beweist, auf was für schwachen Gründen der öffentliche Ruhm beruht, daſs *Archimedes*, als er den Betrug bei König *Hiero's* Krone entdeckte, gar nichts von Herrn *Daniell's* Grundsatz gewuſst zu haben scheint, daſs die specifische Schwere von der Oberfläche abhänge; und doch ist er durch ein ohngefähres Zutreffen, eben so glücklich für ihn als auſserordentlich, trotz seines Fehltritts in die Unsterblichkeit hineingestolpert. Doch genug, mein Herr, ich habe Ihnen meine Bedenklichkeiten eben so freimüthig als offenherzig dargelegt, und wenn Sie auf mein Gesuch Rücksicht nehmen wollen, so werden Sie sehr verbinden Ihren gehorsamsten Diener

Patrick Addle.

Einige Bemerkungen über Hrn. Daniell's Versuche von der specifischen Schwere der Krystalle.

Von J. L.

(In einem Brief an die Herausgeber von *Thomson's* Annalen N. 62. p. 129.) Auszugsweise übersetzt von demselben.

Geehrte Herren!

In dem Journal of Science and the Arts edited at the Royal Institution (I. 24. und IV. 30.) erschienen

neulich zwei gelehrte Abhandlungen des Hrn. *Daniell* über die sphärische Gestalt der Grundtheilchen der Krystalle, worin er zuerst viele gelehrte Gründe für seine Meinung vorträgt und dann mit Erzählung einer Reihe von Versuchen schliefst, die er über diesen Gegenstand anstellte, welche, wie er urtheilt, die Frage vollkommen entscheiden. Die Resultate der Versuche sind alle äufserst günstig für Hrn. *Daniell's* Lehre; er betrachtet sich daher als den Mann, der das Glück hätte, dasjenige zu einer Gewifsheit zu bringen und als unbezweifelte Erfahrung aufzustellen, was früher blofs als eine wahrscheinliche Hypothese da stand. In Hinsicht auf die Hypothese war ich sehr geneigt, Hrn. *Daniell* schon vor Durchlesung seiner Versuche meinen Beifall zu geben; was aber die Versuche betrifft, so betrachte ich dieselben in ihren Folgen, die vielleicht wichtiger, als der sinnreiche Verf. selbst denkt. Wenn sie mir daher erlauben, mich so weit auszudehnen, so werde ich zuerst eine kurze Erzählung der Versuche aus *Daniell's* Schrift geben, und dann einige Bemerkungen darüber machen.

Es ist wohl bekannt, dafs es Krystalle giebt, welche sich in Tetraëder sowohl, als in Oktaëder spalten lassen; die Oberfläche dieser beiden Körper besteht aus Dreiecken, deren vier zum Tetraëder, acht zum Oktaëder gehören. Setzen wir nun, dafs die Seiten dieser Dreiecke aus einer gleich grofsen Anzahl von Theilchen bestehen, so schliefst der Verfasser, da der eine Körper von 4, der andern von 8 Dreiecken eingeschlofsen wird, „dafs die Oberfläche des letztern genau das Doppelte von der des erstern betrage." Nun stellt er den Satz auf: „dafs

so gebildete Körper in ihrer specifischen Schwere verschieden seyn müssen, es sey denn, daſs die Anzahl der Theile im Oktaëder genau das Doppelte von der im Tetraëder wäre; d. h. die Anzahl der Atome in einem gegebenen Raum bei beiden Constructionsarten gleich bliebe." Man sieht aber doch leicht ein, daſs wenn wir einen Haufen Kugeln in die Gestalten eines Oktaëders und Tetraëders aufthürmen, die Zahl der Kugeln im letztern nicht halb so groſs als im erstern seyn wird. Setzen wir zum Beispiel die Seite jedes Dreiecks aus 4 Kugeln zusammen, so wird das Tetraëder nur 20, das Oktaëder aber 44 derselben halten; das letztere enthält demnach „mehr als die doppelte Anzahl von Theilen unter einer zweimal so groſsen Oberfläche." Der Schluſs, welchen Hr. *Daniell* hieraus zieht, mit einem Worte das, was die Grundlage seiner Versuche bildet, ist, daſs „die specifische Schwere des letztern Körpers (des Oktaëders) gröſser seyn müsse, als die des erstern (des Tetraëders)." Bei dem Fluſsspath ist es leicht möglich diese Hypothese durch den Versuch zu bewähren; denn wir können diesen Körper nach Gefallen in Oktaëder, oder in Tetraëder theilen, wir sind also im Stande zwei Krystalle zu bilden, deren specifische Schwere in demselben Verhältniſs verschieden seyn muſs, als die Anzahl der sie zusammensetzenden Theile. Der Verf. drückt die Frage mit vollkommner Genauigkeit so aus: „Ist die specifische Schwere des oktaëdrischen Bruchstücks einer Fluſsspathmasse gröſser, als die eines tetraëdrischen Bruchstücks?" Oder, wenn man ganz übereinstimmend mit dem Grundsatz des Verf., wie ich denke daſs man wird thun können, die Sache verallgemeinert, flieſst die Ge-

stalt eines Körpers auf seine specifische Schwere ein? So sonderbar und überraschend dieser Satz beim ersten Anblick erscheint, so finden wir ihn doch, mit dem oben aufgestellten übereinstimmend, dargethan nicht als Folge einer zusammengesetzten Kette von Schlüssen, oder als eine lose Analogie, sondern als das directe Resultat aus dem Versuch. Da dieser Versuch als *Experimentum crucis* anzusehen ist, wovon der ganze Schluſs abhängt, so halte ich für nöthig ihn der Länge nach herzuerzählen, um mich nicht wider Willen einer Auslassung oder Miſsdeutung schuldig zu machen. „Ich suchte," sagt Hr. *Daniell*, „eine durchsichtige Fluſsspathmasse aus, die von fremden anhängenden Körpern vollkommen frei war. Daraus erhielt ich durch mechanische Theilung folgende Körper; ein Tetraëder, ein Rhomboid, ein Oktaëder, ein kegelförmiges oder verlängertes Oktaëder. Darauf untersuchte ich ihre gegenseitige specifische Schwere mit einer sehr feinen Wage, indem ich alle mögliche Vorsicht anwandte zur Vermeidung von Fehlern. Ich fand folgende specifische Schweren

kegelförmiges Oktaëder	= 3,100
Oktaëder	= 3,037
Tetraëder	= 2,909
Rhomboid	= 2,904

Das Resultat dieses Versuchs war daher vollkommen befriedigend; da die specifische Schwere der oktaëdrischen Bildung die der tetraëdrischen sehr merklich übertrifft.

Ein zweiter Versuch, oder vielmehr Reihe von Versuchen, ward von Hrn. *Daniell* gemacht, „um diesen Schluſs noch unwiderleglicher zu begrün-

den." Er nahm einen Würfel von farblosem Flufs-spath, nahm 4 seiner Ecken weg, und bildete ihn nach diesem zu einem regelmäfsigen Oktaëder; er bestimmte seine specifische Schwere in jedem dieser Zustände und auch die von drei der abgeschlagenen Ecken. Er stellt die Resultate dieser 6 Versuche in folgender Tabelle zusammen:

„Specifische Schwere des Würfels . .	= 3,180
desselben nach abgeschlagenen Ecken .	= 3,242
Oktaëder	= 3,261
1te Ecke	= 3,115
2te Ecke	= 3,111
3te Ecke	= 3,125

Ueber diesen Versuch bemerkt der Verf.: „Hier haben wir ganz denselben Körper von vollkommen homogener Zusammensetzung, und doch in den verschiedenen Theilen vom verschiedenen specifischen Gewichte, gemäfs den Berechnungen der Theorie, während nichts unerwarteter seyn kann als die Erscheinungen selbst, bis die Berechnungen sie als den Probierstein angeben, mit dem die Hypothese stehen oder fallen mufs." Hr. *Daniell* schliefst mit der Bemerkung, dafs „noch andere zahlreiche Versuche alle in dem Resultat übereinstimmen, der Flufsspath nehme an specifischer Schwere zu, je mehr er sich dem vollkommenen Oktaëder nähere, und je mehr er sich vom Tetraëder entferne." Nach der hier aufgestellten vollständigen Erzählung von Hrn. *Daniell's* Versuchen und den von ihm daraus abgeleiteten Schlüssen werde ich die Bemerkungen kurz aufstellen, welche sich mir hiebei aufdrängten. Zuerst mufs man gestehen, dafs Hr. *Daniell* durch das elegante Verfahren seine Kugeln zu zählen aufs

befriedigendste beweist, dafs unter derselben Oberfläche verschiedene Mengen Materie enthalten seyn können, woraus er den Schlufs ableitet, *dafs eben darum die specifische Schwere verschieden seyn müsse*, obwohl bisher überall als Fundamentalgrundsatz angenommen wurde, dafs specifische Schwere mit der äufsern Gestalt eines Körpers in keiner Verbindung stehe. So spricht der berühmte *Cotes* (Lectures pag. 57.): „Körper heifsen specifisch, oder in specie schwerer oder leichter als andere, wenn bei gleicher Gröfse das Gewicht des einen das des andern übertrifft, oder nicht erreicht.“ Dieser Grundsatz, bei welchem, so viel ich weifs, alle Mathematiker und Physiker ruhig stehen blieben, mufs nun freilich nach der merkwürdigen Entdeckung des Hrn. *Daniell* aufgegeben werden.

Eine zweite sehr merkwürdige Thatsache, welche uns diese Versuche darbieten und die eben so sehr mit den allgemein angenommenen im Widerspruche steht ist folgende: *dafs die verschiedenen Theile homogener Substanzen verschiedene specifische Schwere besitzen können*. Dieser ganz neu aufgestellte Grundsatz mufs natürlich auch eine ganz neue Art mit sich bringen, die Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, und dabei werden freilich unsere früheren Versuche wenig Werth behalten. Wenn ein Körper, den man anwandte, nur homogen und frei von Unreinigkeiten war, so fiel es niemanden ein, dafs seine specifische Schwere von der relativen Lage in der Masse, worin er enthalten war, abhängen könnte. Jetzt aber finden wir durch dieses „ganz unerwartete“ Resultat von *Daniell's* Versuchen, dafs dieses wirklich der Fall ist. Es müssen

daher alle unsere Angaben von der specifischen Schwere verbessert, oder vielmehr von einem neuen Gesichtspunkte aus bestimmt werden; wir müssen uns nicht begnügen, wie bisher alle Chemiker und Mineralogen thaten, bloſs irgend ein Stück der vorgelegten Substanz zu untersuchen, sondern wir müssen auch seine Gestalt genau angeben: ob es von einem gröſsern Stück weggeschlagen ward, ob es den Kern dieser Masse bildet, oder nur eine von den „Ecken" war, und es wird in der That nöthig seyn, jeden dieser Punkte besonders zu untersuchen. Dieses wird ohne Zweifel sehr viel Zeit und Mühe erfordern; aber wir verlassen uns darauf, daſs der gelehrte Herr, der diese merkwürdige Entdeckung gemacht hat, sich nicht weigern werde, eine Arbeit zu unternehmen, für welche er so auſserordentlich geeignet ist.

Ein dritter Grundsatz, der ferner eine nothwendige Folge aus Hrn. *Daniell's* Versuchen zu seyn scheint, ist dieser, *daſs dieselbe Substanz ihre specifische Schwere abändern kann nach dem Gutdünken des Experimentators.* Wenn er seinen Krystall zum Experiment vorbereitet, so kann er das Oktaëder gröſser oder kleiner lassen, oder von ihm eine gröſsere oder kleinere Menge Bruchstücke abschlagen; je nachdem er nun ein Stückchen einen Theil des Oktaëders noch ausmachen läſst, oder mit der „Ecke" als Theil des Tetraëders wegschlägt, so hat er dessen specifische Schwere vermehrt oder vermindert. Es folgt daher nothwendig aus Hrn. *Daniell's* ganz unerwarteter Entdeckung, *daſs sich die specifische Schwere der Krystalle bloſs durch das Nebeneinanderstellen derselben ändern könne*, und daſs dieses folglich

ganz von dem Gutdünken des Experimentators abhänge. Es ist allgemein bekannt, dafs man ein Oktaëder durch Hinzusetzen von zwei Tetraëdern an zwei seiner entgegengesetzten Seiten in einen Rhombus verwandeln könne; wir erfahren aber durch diese sehr merkwürdigen Versuche, dafs die specifische Schwere des Rhombus kleiner ist als die des Tetraëders, und letztere wieder kleiner als die des Oktaëders; so dafs zwei krystallinische Körper, wenn sie zusammengestellt werden und auf diese Art eine neue Figur bilden, einen Körper von gereingerem specifischen Gewicht, als jeder der ihn zusammensetzenden Theile, bilden.

Der scharfsinnige Verf. liefs, wie es scheint, diesen Gegenstand noch unvollendet, indem er nicht angab, ob diese merkwürdige Eigenschaft der specifischen Schwere, sich mit Aenderung der Gestalt zu ändern, auch in nicht-krystallinischen Körpern Statt findet; ob zum Beispiel ein Oktaëder von Gold specifisch schwerer ist, als ein Tetraëder desselben Metalls. Es scheint diefs aus Hrn. *Daniell's* eigenthümlicher Entdeckung nothwendig zu folgen, in welchem Falle dieselbe Verbesserung der Angaben der specifischen Schwere, von der ich oben in Bezug auf die Krystalle sprach, bei allen festen, ja man kann auch annehmen, bei allen flüssigen Körpern nöthig seyn wird. Man darf hoffen, dafs der gelehrte Entdecker die Bahn weiter verfolgen, die er mit so gutem Erfolge betrat, und die Welt mit einer Tafel der specifischen Schweren aller Körper, in dieselbe Figuren gebracht wie der Flufsspath, beglücken werde.

Nachschreiben des Uebersetzers.

Die vorhergehenden beiden witzigen Abhandlungen über *Daniell's* Theorie der specifischen Schwere veranlafsten noch eine dritte von einem sogenannten Philochemikus Cantabrigiensis, woraus ich nur folgenden Auszug geben will.

Der Verfasser zeigt nämlich zuerst, wie Herr *Daniell* auf seinen sonderbaren Irrthum gekommen sey, indem er sich vorstellte, dafs ein Körper von doppelt so grofser Oberfläche auch den doppelt so grofsen Inhalt haben müsse. Diesen Satz zu widerlegen findet unser Philochemicus Cantabrigiensis natürlich unnöthig, da jeder Anfänger in der Geometrie weifs, dafs er falsch ist. Dagegen aber sucht er zu zeigen, wie Hr. *Daniell* durch seine atomistischen Betrachtungen, dennoch zu richtigen Bestimmungen über den Inhalt hätte gelangen können. Er berechnet nämlich im Allgemeinen, wenn in jeder Seitenkante n Kugeln sich befänden, die Anzahl der

Kugeln im Tetraëder $= \frac{n\,(n+1)\,(n+2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$

im Oktaëder $= 2\left(\frac{n\,(n+1)\,(2n+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3}\right) - 2^n$

was sehr leicht aus dem Gesetz der figurirten Zahlen folgt, und findet nun die Gränze des Verhältnisses für ein ohne Ende wachsendes n, wo alle niedere Potenzen von n gegen n^3 verschwinden

Tetraëder : Oktaëder $= \frac{n^3}{6} : \frac{4\,n^3}{6} = 1 : 4$

welches dasselbe Verhältnifs ist, was die Stereometrie für ihren körperlichen Inhalt angiebt.

So weit der Verfasser. Uns genügt (was schon B. 19. S. 482. hinsichtlich der atomistischen Betrach-

tungen des Herrn *Daniell's* geschah) auch hier an die alte *geometria indivisibilium* von *Cavalieri* zu erinnern. — Was aber *Daniell's* Versuche anlangt: so ist einleuchtend, dafs alles was Verschiebung oder Zerreifsung kleiner Theile im Innern eines Körpers bewirken kann (wie bei dem Abschlagen kleiner Stücke von einem Körper so leicht möglich), kleine Unterschiede hinsichtlich auf das Resultat der Abwägung im Wasser veranlassen könne. Nicht unpassend mag es auch seyn, hiebei an die Bemerkungen von *Hassenfratz* über Aräometrie in den Annales de Chimie im Jahre VI. (vormaliger Republik), S. 188 — 203, wovon in *Gilbert's* Annalen Bd. 1. 1799. S. 396 eine Uebersetzung steht, zu erinnern, so wie an *Schmidt's* Gegenbemerkungen in B. 4 S. 194 derselben zuletzt genannten Zeitschrift.

Beschreibung eines atmosphärischen Elektrometers.

Von

Francis RONALD Esq.

(Aus dem Journ. of Science etc. 1814. N. IV. p. 249. übers. v. *H. Eisenbach* Mitgliede der physik. Gesellsch. von Stud. in Erlangen und revidirt vom *Herausgeber.*)

Die atmosphärische Elektricität wurde zwar von der ersten Periode ihrer Entdeckung an immer für einen wichtigen Gegenstand der Untersuchung gehalten und vielen sorgfältigen und schätzungswerthen Nachforschungen unterworfen; indeſs muſs man doch bedauern, daſs nicht ein Verzeichniſs sorgfältiger Beobachtungen darüber die an verschiedenen Orten über Druck, Wärme, Feuchtigkeit u. s. w. der Atmosphäre angestellten begleitet.

Die Schwierigkeit, wo nicht Unmöglichkeit, ein richtiges atmosphärisches Elektrometer zu bauen, und die groſse Unbequemlichkeit beim Gebrauche des am mindesten mangelhaften Werkzeugs der Art, (was vielleicht das von *Beccaria* ist) sind wahrscheinlich die Ursachen dieser Vernachlässigung.

Die bekannte Schwierigkeit scheint darin zu bestehen, die gläsernen Träger oder Isolatoren der Drähte oder Stangen in solchem Stande zu erhalten, daſs die durch sie bewirkte Isolirung immer diesel-

be sey; aber kein Versuch, diesen Zweck zu erlangen, glückte bis jetzt, wahrscheinlich weil die Absetzung von Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft auf dieselben nicht ganz zu beseitigen war. Herr *Read* faſste die Ansicht, daſs wenn seine Isolatoren immer in „angemessener Temperatur" erhalten werden könnten, seine Auffangstange stets elektrisirt seyn würde; aber er fürchtete, da dieser Endzweck bloſs durch gewöhnliches Feuer erreicht werden könnte, daſs bei einem so groſsen Apparat es sehr schwer seyn würde, weder zu viel noch zu wenig anzuwenden. In dem unten beschriebenen Apparat kann die Temperatur des Isolators (immer oder doch bei jedesmaliger Anstellung des Versuchs) etwas über die der umgebenden Luft erhöht werden; und folglich scheint es vernünftig zu schlieſsen, daſs der Absatz von Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche sehr gering und ihr Leitungsvermögen unmerklich seyn werde.

Daſs so die Schwierigkeit groſsentheils zu überwinden sey, erhellt wenigstens, wenn man mit diesem erwärmten unerwärmte Isolatoren vergleicht; aber es wäre zu weit gegangen, wenn man sagen wollte, daſs Glas oder eine andere Substanz, deren Temperatur noch so wenig erhöht wird, nicht dadurch ein gröſseres Leitungsvermögen bekäme. Noch ein und die andere leichte Verbesserung des atmosphärischen Elektrometers wurde versucht und die Vortheile einiger verschiedenen Arten verbunden, um so diesen neuen atmosphärischen Elektrometer passend und zum allgemeinen Gebrauch anwendbar zu machen. Indeſs würde Hrn. *Renayne's* einfache Methode, wobei keine Isolirung nöthig ist, am mei-

sten befriedigend seyn, wenn sie bei geringer elektrischer Intensität anwendbar wäre.

A B C D (Taf. 5. Fig. 1.) ist der Aufriss eines starken, auf vier Füssen stehenden und mit einer Glasthüre versehenen Gehäuses. E ist der gläserne Träger, welcher durch die am Boden des Gehäuses und dem Holzstücke F angebrachten mit starkem Leder ausgefütterten Oeffnungen geht. GGG sind Bolzen, welche auch durch den Boden des Gehäuses und des Stücks F gehen, und Schraubenmuttern haben, mit deren Hülfe, bei der kegelförmigen Gestalt des Glases, der Träger in seiner Lage unverrückt erhalten wird, ohne Gefahr zerbrochen zu werden. Der Theil des Trägers, welcher mit blinden Linien bezeichnet ist, ist hohl, die Dicke des Glases ist ohngefähr ein Viertelszoll im Lichten, und der obere Theil ist mit Siegellack bedeckt. Unter dem Träger ist eine kleine Weingeistlampe H durch die Umgebung I gegen den Wind geschützt. In ihr dient bloss ein dünner baumwollener Faden, den Weingeist zu der Flamme zu leiten, und sie wird nur dann angezündet, wenn mein Hygrometer über 50° steht. Das obere Ende des Trägers ist mit einem starken messingenen Fuss versehen, um die Messingsäule K aufzunehmen, welche durch eine Oeffnung von 5 Zollen im Durchmesser oben in das Gehäuse herein geht, und an welcher die Kugel L befestigt ist; diese ist durchbohrt, um das untere Ende einer langen Angelruthe aus Bambusrohr M aufzunehmen, welche unter einem Winkel von ohngefähr 45° gegen den Träger geneigt ist; die obere Spitze derselben ist mit Folie belegt. — Der starke Draht N geht

durch eine Oeffnung von zwei Zollen in der Scheidewand O, er trägt eine Zange und das Goldblättchen-Elektrometer P. Dem Ende dieses Drahts gegenüber sieht man das Ende eines andern Drahts Q, welcher mittelst einer sehr genauen Schraube durch die Seite des Gehäuses geht, und vermöge eines eingekerbten Schraubenkopfes in jeder verlangten Entfernung von dem Draht N fest gestellt werden kann. Die Kette R bildet eine metallische Verbindung des Drahts Q und der Erde. Man erhält also auf diese Art ein Entladungs-Elektrometer, um die Länge der Funken genau zu messen, und die Wirkung heftiger Entladungen zu verhüten. Streifen von Zinnfolie sind auf der den Goldblättchen gegenüberliegenden Seite des Gehäuses und der Scheidewand angekleistert. An der Rückseite des Gehäuses in einer Höhe mit den untern Enden der Goldblättchen ist ein Kreisbogen von Papier festgeleimt, in zwanzig Theile getheilt, welche aber nicht gleich, sondern nach *Saussure's* Methode bestimmt sind (Voyages T. II. p. 204). Und ein anderer in zwanzig ähnliche Theile getheilter Bogen ist auf die gläserne Vorderwand geleimt, genau gegenüber dem erstern, so dafs genau der Grad der elektrischen Spannung gefunden wird, wenn man das Aug in eine gerade Linie mit einem der Goldblättchen und beiden gegenüberstehenden Abtheilungen der Kreisbögen bringt.

Ein paar kleine aus Buxbaumholzkohlen gedrehte Kugeln sind an einem Haken S aufgehangen und zwar am Ende der Angelruthe mittelst des feinsten sechs Zoll langen Silberdrahts, oder statt derselben das Elektrometer Fig. 2, welches bei noch höheren Graden von Elektricität z. B. bei Regen, schwerem

Gewölk, Hagel, Schnee u. s. w. dient. Wenn nämlich die Elektricität im Freien so anwächst, daſs sie die Goldblättchen zerstören würde; so können diese leicht entfernt werden.

Wird der hier abgebildete Apparat in dem höchsten Zimmer eines Hauses auf einen Tisch gestellt, und die Angelruthe zum Fenster hinausgesteckt, so ist er im gehörigen Stand, um bei heiterem Wetter den Zustand der gewöhnlichen Luft-Elektricität anzuzeigen. Man kann die Stange und die Säule M K wegnehmen, und um das Innere gegen Staub zu schützen, das Gehäuse oben mit einem geeigneten Deckel verschlieſsen, und es dann mittelst des Handgriffs T an einen andern Platz bringen. Stellt man im Freien Versuche an, so kann die Säule K wegbleiben und die Stange senkrecht auf den Fuſs derselben aufgerichtet werden, aber in diesem Fall sind die Goldblättchen kleinen Bewegungen durch den Wind ausgesetzt, wenn dieser stark ist, und man kann statt ihrer die Kohlenkügelchen an den Draht N hängen. *Bekkaria* nahm vorzüglich Rücksicht auf die „Häufigkeit" der Anzeigen von Elektricität an seinem Draht, oder auf die Zeitdauer in welcher wieder frische Zeichen entstanden, wenn er ihn berührt hatte, und er hielt diese Perioden mit Recht einer besondern Aufmerksamkeit würdig, da sie dem Grad der atmosphärischen Feuchtigkeit proportional sind. Vorzüglich aus diesem Grund sind auch feine Silberdrähte und Kugeln aus harter Kohle andern Stoffen zu Elektrometern vorzuziehen, namentlich irgend einer Art von Fäden und Kugeln aus Pflanzenmark oder Kork, weil diese Fäden zuweilen sehr trocken werden und dann nicht gleich gut leiten, und langsa

mer divergiren als sie sollten; sie würden daher bei der eben erwähnten Beobachtungsweise von *Bekkaria* zweideutige Resultate geben; und das Verfahren, welches einige Elektriker empfohlen haben, man solle sie mit Salzwasser befeuchten, um ihr Leitungsvermögen zu vermehren, macht sie nicht nur deſswegen tadelhaft, weil sie sich drehen, biegen und verkürzen, sondern auch, weil hierdurch ihr Gewicht nicht unbedeutend vermehrt wird. Hollundermark- und Korkkügelchen bleiben, wenn sie nicht neu sind, gerne aneinander hängen.

Fig. 5 ist ein passendes Instrument, welches anwendbar ist bei der Construction der Elektrometer aus Silberdraht und Kohlenkügelchen, was, wie *Cavallo* von denen aus Silberdraht und Korkkügelchen bemerkt, auf dem gewöhnlichen Weg sehr schwer ist. ABCD ist ein Bogen von Stahldraht, welcher an jedem Ende einen Haken hat. Man zieht durch die Kugel einen Silberdraht und bildet Ringe an jedem Ende desselben, nun wird er in diesem Bogen *ganz sachte* gerade gezogen, indem man die Haken durch die Ringe steckt, und den Bogen dadurch vorwärts schiebt, daſs man mit dem Daumen andrückt an das Ende der Zunge, welche sich durch den Widerstand der Schraube E auf beiden Seiten mehr öffnet. Dann wird die Schraube in dem Stück F etwas fester angezogen, um den Bogen unverrückt in seiner Lage zu erhalten. Der feine Draht wird nun sorgfältig auf ein Stück Eisen gelegt, und etwas weniger als zur Rothglühhitze erhitzt, worauf er vollkommen gerade bleibt, so daſs man ihn nun vom Bogen herunternehmen und an einen von den Ringen des messingenen Stücks G hängen kann.

Ueber
das süfse Princip der Oele,

von

Gioachino CARRADORI.

Aus dem Italienischen*) vom Professor *Meinecke*.

Wenn die Uhrmacher und andere Künstler ein freies, oder wie sie sagen, gereinigtes Oel haben wollen, so pflegen sie Olivenöl in ein gläsernes Gefäfs zu schütten, eine kleine Flintenkugel oder Bleischroot hineinzuwerfen und es damit eine Zeitlang ruhig stehen zu lassen, ehe sie es gebrauchen; sie wissen aber keinen Grund dieses Verfahrens anzugeben, wie diefs bei manchen praktischen Vortheilen geht, die sich durch Tradition in den Gewerben fortpflanzen. Doch so viel ist gewifs, sie erreichen recht gut ihre Absicht: denn nach wenigen Tagen setzt sich an dem Blei in den Gefäfsen ein mehr oder minder beträchtlicher graulichweifser Niederschlag ab und das Oel wird klarer und durchsichtiger.

Mir schien diefs Verfahren Aufmerksamkeit zu verdienen: ich studierte es sorgfältig und stellte ei-

*) Memorie delle Società italiana. Tom. XIII. P. II. p. 100. Verona 1807.

ne Reihe Versuche darüber an, überzeugt, dafs aus scheinbar geringen und gemeinen Erfahrungen sich oft sehr bedeutende und nützliche Thatsachen für die Wissenschaft und die Künste ziehen lassen.

Die fixen Oele, die wir durch Prefsen aus Früchten und Samen gewinnen, enthalten mehrere fremde Substanzen, nämlich Schleim, einen gefärbten Extractivstoff und Stärkmehl: diese sondern sich in der Ruhe zum Theil von dem Oele ab, und schlagen sich als ein zäher Bodensatz nieder. Aber die zartern Theile, welche sich nur langsam und schwierig niederschlagen, bleiben zurück, besonders Schleim, der, man weifs nicht wie, inniger mit dem Oele verbunden ist, und auch etwas Farbestoff und stärkeartige Substanz beigemischt enthält: dieser sondert sich, selbst in langer Ruhe, niemals vollständig ab. Hier findet ohnstreitig eine chemische Verbindung statt, da sie durch kein mechanisches Mittel zu trennen ist.

Der unsterbliche *Scheele* fand, dafs aus dem Olivenöl, Mandelöl und andern Oelen, die wir fette nennen, durch Bleioxyd und etwas zugesetztes Wasser in der Wärme eine Substanz ausgeschieden wird, die dem Gummischleim ähnlich ist und sich durch Salpetersäure in Kleesäure verwandeln läfst. Er nannte sie das süfse Princip der Oele. Diese Substanz fand *Scheele* reichlich in vielen fetten Oelen, doch nicht in denen, welche austrocknende genannt werden, mit Ausnahme des Leinöls.

Diese Substanz ist es also, die unsere Künstler aus dem Oel vermittelst Blei auszuscheiden suchen, und hierüber habe ich eine Reihe sorgfältiger Versuche angestellt, die mich zu Thatsachen geführt

haben, welche neu, und wie ich glaube, nicht unwichtig sind.

1. Ich legte fein gefeiltes Blei in ein kleines Glas, in ein anderes fein zerschnittenes Blei, in ein drittes kleine Stücke und in ein viertes ein einziges gröſseres Stück Blei, und goſs in jedes Gefäſs eine gleiche Menge Olivenöl. Nach zehn Tagen hatte sich in allen vier Gefäſsen eine gleiche Menge Niederschlag gebildet, der die Oberfläche des Bleis bedeckte.

Das Blei hat also in gröſsern und kleinern Stücken gleich stark das Vermögen, Oel zu reinigen: also bleibt hier die Vermuthung eines mechanischen Einflusses ausgeschlossen.

2. Ich schüttete in ein gläsernes Gefäſs mit engem Halse Olivenöl mit gefeiltem Blei, und eine gleiche Menge Oel und Bleifeile in ein weithalsiges Gefäſs; nach zehn Tagen bemerkte ich einigen Unterschied in der Menge des Bodensatzes der beiden Gläser.

Darauf verschloſs ich die Oeffnung des enghalsigen Gefäſses genau mit Wachs, und fand, daſs darin nach langer Zeit kein weiterer Niederschlag sich bildete, wie in dem offnen Gefäſse, worin der Niederschlag immer zunahm.

Es scheint also, daſs die Einwirkung der Atmosphäre an der Fällung Theil nimmt, was ich weiterhin (14) genauer untersuchen will.

3. Nachdem ich die Wirkung des Bleies beobachtet hatte, dachte ich sogleich daran, auch die übrigen Metalle mit dem Oele in Berührung zu setzen, um zu erfahren, ob nicht ein anderes eine

gleiche oder vielleicht gröfsere Wirkung äufsert. Ich fing an mit dem Zink.

Ich legte gefeiltes Zink, grob zertheiltes und ein Stück Zink in drei Glasbecher, und gofs in jeden eine gleiche Menge Oel. Nach zehn Tagen hatte sich über alle drei Antheile Zink ein Niederschlag verbreitet, und zwar weit reichlicher als über dem Blei (1): auch war das Oel heller, durchsichtiger und reiner von Geschmack geworden, als beim ersten Versuche mit Blei.

4. Aber weder Platin, noch Gold, Silber, Quecksilber, noch Kupfer, Eisen, Zinn, noch gediegen Antimon und metallisches Blei, noch Kobalt, Wifsmuth, Nickel, kurz kein einziges der gewöhnlichen Metalle, die ich mir verschaffen konnte, weder gefeilt noch in kleinen oder grofsen Stücken, selbst in grofser Menge zugesetzt, bewirkte einen Niederschlag. Blei und vorzüglich Zink sind unter den gediegenen Metallen also allein geschickt, das Oel zu reinigen.

5. Durch Kupfer und Nickel wurde das Oel grün gefärbt. Ich schüttete also Kupferfeile in einen Glasbecher voll Oel und fand nach kurzer Zeit die Oberfläche der Feilspänne grün. Nach einigen Tagen wurde die Farbe stärker, breitete sich aus und färbte endlich das ganze Oel vom Grunde nach und nach bis zur Oberfläche.

Ich untersuchte die grüne Kupferfeile und fand sie mit Streifen oder Flocken belegt, welche tiefer gefärbt waren, als die Flüssigkeit und der grüne Satz, der nach dem vorsichtigen Abgiefsen des Oels zurückblieb.

Die grüne Farbe, welche die Kupferfeile in dem Oele angenommen hatte, zeigt bekanntlich eine Oxydation des Kupfers an, und diese Oxydation ist, wie man sieht, dem Schleime oder dem süſsen Princip des Oels zuzuschreiben.

6. Ein kleines Stück glänzend polirten Zink legte ich in einen Becher voll Oel. Nach einigen Tagen fand ich es bedeckt mit einem schleimigen Niederschlage, der ein krystallinisches Ansehen hatte. Das Zink unter demselben war an der Oberfläche oxydirt.

Einem gleichen Versuche setzte ich ein glänzend polirtes Stück Blei aus, und erhielt fast dieselben Resultate. Das Blei war an der ganzen Oberfläche oxydirt. Auch die übrigen Blei- und Zinkstücke, die ich bei Versuch 1. 2. 3. in dieser Hinsicht nicht untersucht hatte, fand ich mit einem Ueberzuge von Oxyd bedeckt.

7. Ich schüttete etwas an der Luft angelaufene grauliche Bleifeile in ein offnes Glas voll Oel; in ein anderes gleiches Glas voll Oel schüttete ich eine gröſsere Menge frischer blanker Bleifeile, und fand nach einigen Tagen, daſs der schleimige Niederschlag über der grauen d. i. oxydirten Bleifeile weit beträchtlicher war als über der glänzenden nichtoxydirten; auch war in dem ersten Glase der Niederschlag symmetrisch zu krystallinischen Gruppen geordnet und das Oel weit klarer, durchsichtiger und geschmackloser als in dem zweiten.

8. Aus diesen Versuchen (6. 7.) schloſs ich, daſs dem schleimigen Niederschlage, der nach dem gemein üblichen Verfahren durch Blei bewirkt wird, eine Oxydation des Bleis vorausgehen muſs.

Scheele hat schon gefunden, dafs sich das Blei im oxydirten Zustande mit dem Schleime des Oeles chemisch verbindet: diese Erfahrung habe ich hier nur auf eine einfache und einleuchtende Weise bestätigt.

9. Ich pülverte verglastes Bleioxyd oder Bleiglätte, und gofs über eine kleine Menge des Pulvers einen Zoll hoch Oel. Nach einigen Stunden bildete sich eine so voluminöse Menge von Niederschlag, dafs er die Menge des Oels überstieg, und damit vermengt eine graue undurchsichtige Masse darstellte.

10. Mit unverglastem Massicot und mit Mennig erhielt ich folgende Resultate: Oel mit Mennig in demselben Verhältnisse wie vorhin mit Bleiglätte in einem Glase versetzt, verband sich damit, schwoll auf, und setzte einen Schleim ab, der sich zwischen die Mennigkörner in Flocken legte; aber ein rein abgeschiedenes Sediment, wie vorhin durch Bleiglätte, wurde nicht erhalten.

Auch mit Massicot schwoll das Oel auf, und zwar ohne einen bestimmten Niederschlag zu bilden.

11. Die Wirkung des Massicots wünschte ich noch deutlicher zu sehen. Ich schüttete nur wenige Körner des Oxyds in ein Glas und gofs einen halben Zoll hoch Oel darauf. Nach einigen Stunden war das Oxyd aufgeschwollen, ohne einen Niederschlag auszuscheiden. Darauf mengte ich es wohl mit dem Oele vermittelst eines Spatels. Nach einigen Tagen hatte sich viel Schleim niederschlagen, der das ganze Oel trübte und es zäh und undurchsichtig machte.

12. Da nach den obigen Versuchen (3. und 6.) das Zink stärker auf das Oel einwirkt als das Blei,

so war zu vermuthen, dafs das Zinkoxyd wenigstens nicht minder wirksam seyn würde, als die Bleioxyde.

Ich schüttete eine kleine Menge Zinkblumen in ein Glas und gofs darauf einen halben Zoll hoch Oel. Nach kurzer Zeit war das Oxyd aufgeschwollen, ohne Schleim auszuscheiden. Darauf rührte ich das Gemenge um. Nun bildete sich nach und nach ein Niederschlag, doch langsam. Nach einigen Tagen lag über dem Oxyde eine Menge Schleim, der das Oel trübte. Wieder nach einigen Tagen sah ich die ganze Masse des Oels verwandelt in Schleim und in ein dickeres Oel, das weifs war wie Pomade.

Darauf wendete ich eine geringere Menge, nämlich nur etwa sechs Gran Zinkoxyd an und gofs darüber in einem gewöhnlichen kleinen Glase einen Zoll hoch Oel, das ich mit dem Oxyde durch Rühren vermischte. Es entstand wieder ein trüber Niederschlag, aber das Oel war nicht so weifs und dick wie vorher geworden: es war halbflüssig.

Aus diesen Versuchen sehen wir, dafs das Zinkoxyd die schleimige Substanz des Oels stark anzieht, aber sich auch schwierig von dem Oele trennt, und dafs zugleich die Flüssigkeit des Oeles sich vermindern mufs, wenn es auf diesem Wege gereinigt werden soll.

13. Die Bleioxyde nicht gepülvert, sondern in Stücken gaben mir folgende Resultate. Ein Stück Bleiglätte in ein Glas voll Oel gesenkt überzog sich nach wenigen Stunden mit feinen Schleimflocken, die immer mehr zunahmen: nach einem Tage war es ganz mit einem Wölkchen umgeben. Massicot

zeigte sich weniger wirksam. Ein Stück Mennig wurde erst nach einigen Tagen mit einem leichten Anfluge von Schleim und darauf mit weifslichen Flocken, die besonders an dem Umfange ihrer Basis in Gestalt von Krystallen angeschossen waren, bedeckt.

Daraus geht hervor, dafs die beiden letzten Oxyde, und besonders Massicot, zertheilt werden müssen, um auf das Oel wirken zu können.

14. Nach diesen Versuchen ist es gewifs, dafs das metallische Blei, welches aus dem Oele das süfse Princip niederschlägt, vorher in demselben einen oxydirten Zustand eingeht. Aber wie und wodurch oxydirt sich das ins Oel gesenkte Blei?

Ich schüttete fein gefeiltes Blei in ein Glas mit engem Halse, füllte das Gefäfs mit Oel ganz bis an die Oeffnung und verschlofs es dann mit Wachs. Eine gleiche Menge Bleifeile brachte ich in ein mit eben so viel Oel gefülltes offnes Glas. In das erste Gefäfs konnte also keine atmosphärische Luft eintreten, das andere erlaubte den freien Zutritt der Luft. In letzterm sah ich nach einiger Zeit den gewöhnlichen Niederschlag, in dem erstern fand ich keinen, auch nicht nach mehrern Tagen. Den Versuch wiederholte ich auf dieselbe Weise mit Zink, und mit demselben Erfolge: in dem offnen Gefäfse ein reichlicher Niederschlag, in dem verschlossenen kaum eine Spur. Darauf öffnete ich die verschlossenen Gefäfse und gofs etwas Oel heraus, um dessen Oberfläche zu vermehren: nun erfolgte in beiden der gewöhnliche Niederschlag.

Es entstand also kein Niederschlag, weil sich kein Oxyd bildete, und es bildete sich kein Oxyd,

weil der Zutritt der atmosphärischen Luft zum Oele verhindert worden war.

15. Ich erinnerte mich an das schleimhaltige Kupferoxyd oder Kupfergrün des Versuchs 6, und hoffte durch wiederholte und abgeänderte Versuche auf diesem Wege Aufschlufs zu erhalten.

Ich schüttete in ein Glas mit langem engen Halse Kupfergrün, so dafs der Boden des Gefäfses nicht ganz damit bedeckt war: darauf füllte ich das Gefäfs ganz mit Oel bis an die Oeffnung und verschlofs es mit Wachs, welches das Oel berührte, damit keine Luft in Berührung mit dem Oele bliebe. In ein anderes Gefäfs mit weitem und offnem Halse hatte ich eben so viel Kupferfeile und Oel gegossen; und endlich auch in eine gläserne Schaale. Nach einiger Zeit fand sich in dem ersten Gefäfse eine leichte grüne Färbung, die vom Boden langsam aufstieg und sich durch das ganze Oel verbreitete, obgleich die Luft völlig ausgeschlossen war; in den beiden andern offnen Gefäfsen war die Färbung deutlicher und nahm immer mehr an Stärke zu, besonders in der Schaale. Nachdem ich das erste Gefäfs geöffnet und zur Hälfte geleert hatte, so trat auch hier eine immer lebhaftere Färbung ein.

Es ist also klar, dafs sich in dem Oele eine Substanz befindet, welche gleich einer Säure wirkt, indem sie das Kupfer zu Kupfergrün *) oxydirt, welches bekanntlich durch Pflanzensäure gebildet wird.

*) Verderame. Es ist nicht ganz deutlich, ob der Verf. hier das grüne Kupferhydrat (wasserhaltiges rothes Kupferoxyd) meint, oder das Kupfergrün (kohlensaures Kupfer) oder den an feuchter Luft sich bildenden so-

16. Aus diesem durch Kupfergrün gefärbten Oele machte ich drei Abtheilungen, und gofs sie einzeln in gläserne Becher: die eine über angelaufene Bleifeile, die andere über Zinkfeile und die dritte über gepülverte Bleiglätte, in der Ueberzeugung, dafs wenn durch das süfse Princip das Kupfergrün in dem Oele verbreitet wäre, durch Fällung die Farbe verschwinden müfste. Wirklich entfärbten sich auch alle drei Abtheilungen des Oels nach einiger Zeit und setzten einen grünen schleimigen Bodensatz ab.

17. In das Gefäfs (14.), worin die Zinkfeile aus dem Oele keinen Niederschlag bildete, weil es verschlossen war, warf ich ein Stück Bleiglätte, fügte noch etwas Zinkfeile hinzu und verschlofs es wieder luftdicht mit Wachs. In kurzer Zeit setzten sich an der Bleiglätte krystallähnliche Flocken ab, und umgaben sie bald darauf mit einer weifsen Wolke; aber nicht an der Zinkfeile: diese blieb glänzend und rein.

18. Schon das völlig krystallähnliche Anschiefsen des mit Blei oder Zink verbundenen Bodensatzes zeigt an, dafs hier eine chemische Anziehung Statt findet, welche stark genug ist, um eine Verbindung zu bilden, die wir Salz nennen; noch deutlicher geht diefs aus folgendem Versuche hervor.

Ich schüttete Bleiweifs oder kohlensaures Blei in Oel und erhielt keinen Niederschlag; nachdem ich aber das Bleiweifs geglüht und dadurch von sei-

---

genannten Grünspan (basisches kohlensaures Kupfer), oder endlich den eigentlichen Grünspan. Wahrscheinlich das erste. *Mke.*

ner Säure befreit hatte, so schofs an demselben in dem Oele ein krystallinischer Niederschlag an, der dendritische Gestalten bildete. Hier hatte also das Bleioxyd, das gesättigt durch eine Säure keine Anziehung ausübte, durch den Verlust der Säure seine Wirkung auf das süfse Princip des Oels wieder erhalten und war damit eine chemische salzartige Verbindung eingegangen. Die Zinkblumen, welche nach *Brugnatelli* ein Ueberoxyd des Zinks sind, und Mennig, der ebenfalls auf einer höhern Stufe der Oxydation steht, scheinen wegen ihrer Uebersättigung mit Sauerstoff weniger auf das Oel zu wirken, als minder oxydirt Bleiglätte.

19. Nun suchte ich zu erforschen, ob es eine bestimmte Gränze der Fällung oder Sättigung des süfsen Princips im Oele durch Oxyde giebt.

Ich liefs Oel über Blei und Zinkfeile stehen, so lange noch ein Niederschlag erfolgte. Nachdem die Wirkung aufgehört hatte, setzte ich eine gleiche Menge frischer Feile nach: die Wirkung hörte wieder nach gleicher Zeit auf. Vier oder fünf Mal erhielt ich einen neuen Niederschlag und bemerkte wieder einen Stillstand der Wirkung. Bleiglätte verhielt sich eben so.

Geglühetes Bleiweifs schüttete ich in ein Gefäfs mit Oel und wartete die Fällung ab; darauf gofs ich das Oel ab und setzte neues hinzu, ich erhielt keinen weitern Niederschlag; als ich aber das Oel wieder abgofs, die Oberfläche des Bleioxyds vom Schleime reinigte, und dasselbe Oel von neuem darüber stehen liefs, so fing die Fällung wieder an.

20. Eine Phiole mit Oel und etwas Bleifeile gefüllt setzte ich aufs Feuer: die Flüssigkeit fing deut-

lich an zu sieden. Da nun, wie ich an einem andern Orte gezeigt habe, das Oel nicht siedet, so muſste ich schlieſsen, daſs hier das Sieden durch die Entwicklung eines Gases oder Dunstes entstehe. Ich fing einen Theil der entwickelten elastischen Flüssigkeit auf, und fand sie brennbar. Nachdem das Oel eine Zeitlang gesotten hatte, so nahm ich es vom Feuer, überlieſs es der Ruhe und beobachtete dasselbe. Es hatte seine Durchsichtigkeit verloren, seine Farbe verändert und schien mit fremden Substanzen vermischt. Nach und nach stellte sich eine Fällung ein und in einigen Tagen hatte sich ein beträchtlicher aber unförmlicher Niederschlag gebildet, worin ich die gewöhnliche Verbindung des süſsen Princips mit Bleioxyd erkannte.

Mit Zinkfeile gekocht erhielt sich das Oel über dem Feuer durchsichtig, trübte sich aber in der Kälte, und setzte einen etwas geringern aber krystallinischen Niederschlag ab. Ein brennbares Gas entwickelte sich ebenfalls beim Kochen.

Die Entwicklung des brennbaren Gases beweist, daſs das süſse Princip der Oele fähig ist, mit Hülfe der Wärme das Blei und Zink in dem Maaſse zu oxydiren, daſs dabei Wasserstoff entsteht. Es verhält sich also wie eine Säure.

21. Als ich das Oel mit andern Metallen kochen lieſs, so fand ich, daſs mehrere sich auflösten mit Entwicklung von Wasserstoffgas, aber keines, auſser den beiden genannten Metallen, gab einen Niederschlag. Eisen und Mangan lösten sich besonders reichlich auf, und färbten das Oel schwarz, so wie Kupfer und Nickel grün, und diese Färbung konnte durch Fällung mit Bleiglätte wieder

entfernt werden: aber für sich allein schieden sich die Oxyde in der Ruhe nicht aus, sondern bleiben mit dem Oele vermischt.

22. Ich verbreitete meine Versuche über die verschiedenen Metalloxyde und liefs sie mit Oel sieden. Vergebens: kein Oxyd der verschiedenen, Versuch 4., genannten Metalle fällte das süfse Princip. wie Blei, Zink und deren Oxyde. Diese beiden Metalle sind also die eigentlichen und einzigen Reagentien für diese Substanz.

23. Wollte man annehmen, dafs die Zink- und Bleioxyde dem süfsen Princip des Oels ihren Sauerstoff abgeben, und, dadurch unauflöslich geworden, sich ausscheiden, so sprechen dagegen folgende Versuche:

Ich umgab gepülverte Bleiglätte mit feiner Leinwand und senkte sie in Oel. Nach einiger Zeit zeigte sich ein sehr geringer Niederschlag, bewirkt durch einen Antheil des feinsten Pulvers, das durch die Leinwand in das Oel eingetreten war.

Ich legte gepülverte Bleiglätte auf eine kleine Scheibe Leinwand, deckte darüber eine zweite gleich grofse Scheibe, und verschlofs den Rand derselben mit Wachs. Diese eingeschlossene Bleiglätte ins Oel versenkt, bewirkte nicht den gewöhnlichen Niederschlag, sondern nur eine leichte Trübung.

Ginge von den Oxyden bei ihrer Verbindung mit dem süfsen Princip Sauerstoff in das Oel über, so könnte diefs die Leinwand, worin die Oxyde eingeschlossen sind, nicht hindern: es findet also bei dem Reinigungsprocesse des Oels eine chemische Verbindung statt, die eine unmittelbare Berührung erfordert.

24. *Scheele* sagt, dafs die austrocknenden Oele kein süfses Princip enthalten: diefs ist unrichtig. Sie enthalten allerdings diese Substanz, doch in geringerer Menge und in zarterer Form, als die nicht austrocknenden fetten Oele, wie folgende Versuche zeigen:

Ich versetzte Nufsöl mit etwas gepülverter Bleiglätte: nach drei Tagen hatte sich ein weifslicher Niederschlag gebildet, der die ganze Oberfläche der Bleiglätte deutlich bedeckte, und das Oel war heller und durchsichtiger geworden.

Als ich dieses geklärte Oel über Zinkblumen ruhig stehen liefs, so erfolgte kein Niederschlag weiter; nachdem ich aber das Gemenge mit einem Spatel umgerührt hatte, so sah ich einen Niederschlag eintreten, der sich nur langsam am Boden absetzte, worauf das Oel noch mehr an Helligkeit gewonnen hatte.

Ich gofs Nufsöl auf Kupferfeile in eine Glasschale: es erschien das gewöhnliche Kupfergrün und verbreitete sich im Oele, aber schwach. Es ist also die Menge des süfsen Princips in dem austrocknenden Nufsöle beträchtlich genug, um selbst das Kupfer anzugreifen.

25. Das durch Kupfer grüngefärbte Nufsöl gofs ich in ein Gefäfs, welches gepülverte Bleiglätte enthielt, und rührte es darin mit einem Spatel um; darauf liefs ich es ruhig stehen. Die Bleiglätte schlug nach und nach die grüne Färbung nieder. Ein Gleiches geschah durch Zinkoxyd.

26. Dasselbe durch Kupfer gefärbte und nachher wieder durch Bleiglätte entfärbte Oel gofs ich wieder auf Kupfer in eine Schaale, und setzte es

der Luft aus. Es erfolgte keine Färbung weiter und das Kupfer behielt seinen metallischen Glanz.

27. Es enthalten also sowohl die austrocknenden als die nicht austrocknenden Oele die Substanz beigemischt, welche nach den Wirkungen, welche sie ausübt, das *saure* oder *säuernde Princip* des Oels ist. Die von *Scheele* ihr beigelegte Benennung „*süfses* oder *mildes Princip*“ drückt ihre Eigenschaften nicht aus.

Dieses Princip ist es, welches den Oelen ihren Geschmack und ihre Farbe giebt: denn nach der Entziehung desselben werden sie geschmack- und farbenlos. Sie werden dann auch durchsichtiger, specifisch leichter, feiner und flüssiger; denn die Verbindung mit der fremden Substanz macht sie dicht und zäh. Und da es auch dieses Princip ist, welches den Sauerstoff aus der Atmosphäre anzieht, so wirken die davon befreieten Oele weniger auf die Metalle und werden nicht ranzig. Endlich gerinnen sie auch nicht so leicht in der Kälte, da ihnen die Substanz entzogen ist, welche Feuchtigkeit enthält und anzieht.

Defshalb thun die Künstler wohl, die Oele zu reinigen; allein sie irren, wenn sie glauben, dafs sie vollkommen und auf dem kürzesten Wege durch metallisches Blei die Oele reinigen könnten. Durch Bleioxyde und durch Zinkoxyd werden sie sicherer und schneller ihre Absicht erreichen. Und da Zinkoxyd vorzüglich wirksam ist, so wird man dieses vorzugsweise zur Reinigung der Oele anwenden, und dabei die giftigen Bleioxyde entbehren können.

Kleine vermischte Aufsätze.

Uebersetzt aus englischen Zeitschriften von *H. Eisenbach*, Mitgliede der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen *).

1. *Reinigung der Platina.* — Der Marquis von *Ridolfi* hat eine Methode zur Reinigung der Platina vorgeschlagen, welche die Aufmerksamkeit derjenigen verdient, welche zu technischen Zwecken Platingefäſse nöthig haben, da hierdurch der Preis dieses kostbaren Metalls wesentlich vermindert wird. Es ist offenbar, daſs man dieses Metall nicht ganz frei von Blei erhalten wird; aber es ist nicht wahrscheinlich, daſs der kleine noch darin bleibende Antheil dieses Metalls bei der Bereitung der Schwefelsäure schädlich seyn könnte, dem hauptsächlichsten Fall, wo man Platinagefäſse in groſsem Maaſsstabe nöthig hat.

Ridolfi trennt solche fremde Körper, welche das bloſse Auge in der rohen Platina entdeckt, mechanisch von ihr. Darauf wäscht er sie in verdünnter Salzsäure. Die nächste Arbeit ist nun das rohe Metall mit seinem vierfachen Gewichte Blei zu schmelzen, und die geschmolzene Mischung in kaltes Wasser zu gieſsen. Hierauf wird sie gepulvert mit einem gleichen Gewichte Schwefel vermischt, und in

*) Durchgesehen vom Herausgeber.

einen weifsglühenden hessischen Schmelztiegel geschüttet. Man bringt einen Deckel auf den Tiegel und erhält ihn in einer 10 Minuten lang dauernden Rothglühhitze; nun läfst man ihn abkühlen und findet einen glänzenden metallischen König unter den Schlacken, welcher aus Platina, Blei und Schwefel besteht. Die Mischung wird jetzt mit etwas frisch zugesetztem Blei zum zweitenmale geschmolzen, der Schwefel verbindet sich mit den neuen Schlacken und es bleibt eine Mischung aus Platina und Blei. Diese Mischung wird zur Weifsglühhitze gebracht, und in diesem Zustand auf einem Ambos mit einem erhitzten Hammer gehämmert. Das Blei wird herausgeprefst und die Platina bleibt zurück. Die so erhaltene Platina ist so hämmerbar und streckbar als die reinste Platina. Ihre specifische Schwere soll 22,650 seyn; wenn dieses wahr ist, so mufs sie noch mit Blei versetzt seyn; denn die reine Platina ist specif. schwerer. (Aus den Annals of phil. Januar 1819. p. 70. N. 73.)

2. *Neue gelbe Farbe.* — Ein Chemiker in Kopenhagen soll eine neue glänzend (brilliant) gelbe Farbe entdeckt haben, welche sehr viel Dauerhaftigkeit besitzt. Er schneidet den obern Theil der Kartoffelpflanze während ihrer Blüthe ab, und zerstöfst sie, um die Brühe daraus zu erhalten. Baumwollene oder wollene Tücher, 48 Stunden darin eingeweicht, erhalten eine schöne, solide, dauerhafte gelbe Farbe. Wird das Tuch nun in die Blauküpe gebracht, so erhält man eine schöne grüne Farbe, welche dem Abschiefsen nicht ausgesetzt ist. Man s. das Journal von Toulouse L'Ami du roi. N. 82. (Ebendas. p. 73.)

5. *Ueber das Kadmium.* — *J. G. Children* hat neuerdings Beobachtungen darüber angestellt (Journ. of Science and the arts Vol. VI.). Er fand sein specifisches Gewicht mit dem des destillirten Wassers bei 60° verglichen = 8,67, und gehämmert 9,05. Er beschreibt es als dem Zinn ähnlich im äufseren Ansehen, Härte, Dehnbarkeit und Ton beim Biegen, weit unter der Rothglühhitze schmelzbar und sehr flüchtig, — aber sein Oxyd bleibt in dieser Temperatur feuerbeständig. Es löst sich leicht in kalter verdünnter Salpetersäure auf, und die Flüssigkeit läfst beim Verdunsten ein zerfliefsliches Salz zurück, welches im Alkohol auflöslich ist und die Flamme desselben nicht färbt. Schwefel- und Hydrochlorin-Säure wirken nicht leicht auf das Kadmium, aber sie lösen sein Oxyd augenblicklich auf. Das abgerauchte Hydrochlorinsalz zieht Feuchtigkeit an, und ist bei einer niedrigern, als der Rothglüh-Hitze flüchtig.

Eine neutrale Auflösung des salpetersauren Salzes giebt mit blausaurem Kali einen weifsen Niederschlag, mit hydrothionsaurem Ammoniak einen schönen glänzendgelben, mit Schwefelwasserstoffgas einen eben so gefärbten, welcher durch Erhitzung karmosinroth, aber durch Abkühlen wieder gelb wird, mit sauerkleesaurem Ammoniak einen weifsen in Sauerkleesäure unauflöslichen Niederschlag. Kali, Ammoniak, und ihre Verbindungen mit Kohlensäure fällen es weifs; chromsaures Kali, bernsteinsaures und benzoësaures Ammoniak, Gallustinktur und schwefelsaures Natrum fällen es gar nicht.

Kadmium wird aus seiner Auflösung in Hydrochlorinsäure leicht durch Zink im metallischen

Zustande niedergeschlagen; weniger leicht aus der Salpetersäure.

Wendet man Ammoniak an, um das Kadmiumoxyd aus seiner Auflösung in einer Säure zu fällen, so wird der Niederschlag durch einen Ueberschufs dieses Alkalis wieder aufgelöst: Kali löst das Oxyd nicht auf, sondern schlägt es aus seiner Auflösung in Ammoniak nieder; — hierdurch erhält man eine bequeme Methode es vom Zink zu trennen, und seine Gegenwart auszumitteln, wenn es von einer grofsen Menge dieses Metalls begleitet wird, wie in der Blende.

„Man löse das Fossil, worin man Kadmium vermuthet, in Salpetersäure auf, setze zu der filtrirten Auflösung einen Ueberschufs von Ammoniak, um das Eisenoxyd zu fällen und die Oxyde des Zink und Kadmium wieder aufzulösen; das letztere wird hierauf durch reines Kalihydrat abgeschieden, welches wieder in verdünnter Hydrochlorinsäure aufgelöst bei Zusatz von Hydrothionsäure den charakteristischen gelben Niederschlag geben wird." Hr. *Children* schied durch diefs Verfahren das Metall aus einer braunen blättrigen Blende von Freiberg, welche ihm Herr *Heuland* mitgetheilt hatte. (Aus Tilloch phil. Mag. Januar 1819. No. CCLIX. p. 63.)

Register

zu dem

22 — 24. Bande

des

Journals

der

Chemie und Physik,

bearbeitet

vom

Dr. Ern. Fabri.

Es wurden dieselben Zeichen wie in den vorhergehenden Registern gebraucht.

I.

Verzeichniss

der

im 22 — 24. Bande des Journals für Chemie und Physik enthaltenen Abhandlungen nach den Namen der Verfasser.

I. Dieser Zeitschrift eigenthümliche Abhandlungen.

II. Uebersetzungen und Auszüge aus Schriften gelehrter Gesellschaften und ausländischen Zeitschriften.

II.

Sachregister.

A.

E.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

S.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Anhang.

I. Technologische, ökonomische und pharmaceutische Gegenstände.

II. Fragen und Aufgaben.

Schwefelwasserstoffsverbindung mit Kali; aber finden sie sich auch eben dann, wenn die Säure eine der electronegativen ist? XXII. 281.

Farbe. Woher kommt es, dafs die Auflösung eines Rückstandes, wenn kohlensaures Nickelhydrat in Salpetersäure aufgelöst, durch Ammoniak gefällt, und in einem Ueberschusse desselben wieder aufgelöst wird, in einer Auflösung in Salzsäure in der Kälte *gelb*, beim Erhitzen *grün* wird, eine Erscheinung die sich bei Wiederholung des Versuchs constant zeigte XXII. 265. Es ist zu untersuchen, woher es komme, dafs das Glas des Anatas und des Rutils, welches in Verbindung mit Borax entsteht, dafs das erstere *gefärbt*, vor dem Blas rohr in Oxydationsfeuer farblos; das zweite aber farblos, im Reductionsfeuer gefärbt wird? XXII. 281.

Luft. Das Gemisch des Phosphorwasserstoffgas mit Salpetergas verbrennt *langsam* in ohngefähr einer Stunde, zuweilen erleidet jedoch das Gemisch keine Veränderung. Die Ursache dieser Unbestimmtheit ist noch zu suchen XXIV. 326. Ausdehnung der Luft ist noch genau zu untersuchen XXII. 16.

Metalle. Chromeisen verdient eine genaue Untersuchung XXII. 295. Hornblei näher zu untersuchen 284. Es bleibt noch zu untersuchen übrig, wie die höheren Schwefelverbindungen des Arseniks ohne Einmischung von Schwefel hervorgebracht werden können XXIII. 186. Worin besteht der Unterschied zwischen dem Arsenik, welcher zerfällt, und dem, welcher in der Luft unverändert bleibt, auch ist zu untersuchen, unter welchen Umständen die eine und die andere Art des Metalls hervorgebracht wird 181. Es ist der besondere Umstand zu erforschen, welcher erfordert wird, um salzsaures Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natrum zu verbinden 299. Woher kommt es, dafs das Rhodiumoxyd nicht direct mit Säuren verbunden werden kann, sondern dafs sie gerade im Entstehungs-Augenblick auf dasselbe einwirken müssen, wenn sie sich damit vereinigen sollen 292.

Säure. *Berzelius* fragt: worin besteht der Unterschied zwischen den beiden Zuständen der Tungsteinsäure? Bringt die Luft die Veränderung der blauen Farbe in die gelbe hervor? XXII. 66.

Vermischte Fragen und Aufgaben. Warum wird in einem luftvollen Raum mehr Dampf aufgenommen als in einem luftleeren? XXII. 23. Der höhern Chemie kommt es zu, nachzuforschen, ob solche Substanzen wie Kleber, Eiweifsstoff, Ferment u. s. w. etwa durch gröſsere Verdichtung oder innigere wechselseitige Durchdringung ihrer Bestandtheile, welche ja auch bei unorganischen Körpern z. B. bei antimonsauren Salzen durch Erhitzung dieser Statt findet, in Kali sich verwandeln können XXIII. 80. Von welchen Umständen hängt es ab, daſs wenn Kieselerde mit einer geringen Menge Kali übergossen wird, diese sich zu einer glasartigen Masse erhärtet und stark an die Gefäſse anlegt XXIV. 378.

III.

Namenregister.

Aus den monatlich gelieferten Auszügen ergiebt sich für 1818 folgende Uebersicht:

Barometer: Maximum 27″6‴,66 den 20. Jänner 10 U. Frühe.
Minimum 26 2, 87 den 12. März 2 Uhr Abend.
Medium 27 0, 08 ganz in der Regel.

Thermometer: Maximum + 24,2 R. den 27. July 2 Uhr Ab.
Minimum — 11,0 den 27. u. 28. December 5—6 Uhr Früh.
Medium + 6,82 um 0,77 unter dem wahren Mittel.

Hygrometer: Maximum 905 den 11. Juni 6 Uhr Abend.
Minimum 296 den 6. Nov. 6 Uhr Früh.
Medium 684,4 nur 4 Gr. über dem wahren Mittel.

Betrag des Regen- und Schneewassers 26 Zoll 11 1/4 Linien, um 5 Zoll unter dem Mittel.

Betrag der Ausdünstung in sieben Monaten 63 Zoll 1/2 Linie.

Beschaffenheit der Witterung (wenn man den ganz heiteren Himmel = 10 und den ganz trüben mit Nebel oder Regen = 1 setzt) im Mittel 5,14: also näher bei schön, als bei trüb.

Wir zählten heitere und schöne Tage 93: wolkigte mit Sonnenschein 140: ganz trübe 132: windige 120: stürmische 21: mit Nebel 50: mit Regen 84: mit Schnee 19: mit Reif 26: mit Gewitter 10.

Heitere und schöne Nächte 143: wolkigte 89: ganz trübe 133: windige 39: stürmische 11: mit Nebel 28: mit Regen 35: mit Schnee 11: mit Gewittern 4.

Richtung der Winde: 646 NW: 637 O: 607 W: 557 SO: 441 NO: 425 N: 365 SW: 74 S.

Zahl der Beobachtungen 3732.

Ein schöner, trockener, fruchtbarer Jahrgang.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

December 1818.

Monats Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	2 F.	27'' 4''',21	4 A.	27'' 3''',06	27'' 3''',5
2.	11 F.	27 3, 87	3 F.	27 3, 05	27 3, 4
3.	4 F.	27 2, 45	10 A.	27 1, 24	27 1, 7
4.	1 F.	27 0, 77	10 A.	26 11, 84	27 0, 1
5.	4. 6 F.	26 11, 03	4 A.	26 10, 10	26 10, 6
6.	10 A.	27 [illegible]	4 F.	26 11, 20	26 11, 8
7.	10 A.	27 1, 71	4 F.	27 0, 30	27 0, 9
8.	10 A.	27 2, 65	4 F.	27 1, 74	27 2, 2
9.	10 F.	27 2, 65	10 A.	27 1, 50	27 2, 1
10.	4 F.	27 0, 80	10 A.	26 10, 87	26 11, 6
11.	10 A.	26 10, 62	6 F.	26 9, 20	26 10, 0
12.	10 A.	27 0, 19	4 F.	26 10, 68	26 11, 3
13.	10 F.	27 0, 27	3 A.	26 11, 70	27 0, 0
14.	10 A.	27 1, 93	4 F.	26 11, 98	27 0, 9
15.	10 F.	27 2, 15	10 A.	27 0, 98	27 1, 72
16.	10 A.	27 1, 14	6 F.	27 0, 15	27 0, 29
17.	10 F.	27 2, 08	10 A.	27 0, 57	27 1, 44
18.	4 F.	26 11, 54	2. 4 A.	26 10, 14	26 10, 80
19.	10 A.	27 4, 26	5 F.	27 0, 45	27 2, 57
20.	10 F.	27 4, 84	10 A.	27 4, 21	27 4, 4
21.	10 A.	27 4, 22	2 A.	27 3, 65	27 3, 90
22.	10 A.	27 6, 36	4 F.	27 4, 73	27 5, 59
23.	6. 8 F.	27 5, 95	10 A.	27 4, 70	27 5, 43
24.	10 F.	27 4, 47	4 A.	27 4, 09	27 4, 19
25.	4 F.	27 3, 92	10 A.	27 2, 82	27 3, 31
26.	10 F.	27 2, 95	4 A.	27 2, 51	27 2, 56
27.	10 A.	27 3, 01	4 F.	27 2, 28	27 2, 57
28.	10 A.	27 4, 37	5 F.	27 2, 89	27 3, 56
29.	8 A.	27 6, 25	4 F.	27 5, 08	27 5, 71
30.	5 F.	27 4, 30	4 A.	27 2, 43	27 3, 14
31.	10 A.	27 3, 07	4 F.	27 2, 03	27 2, 40
Im ganz. Mon.	d. 22. A.	27 6, 36	d. 11. F.	26 9, 20	27 2, 00

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
—1,3	— 2,8	—2,02	572	485	522,8	OSO. 1	SO. 1
—1,3	— 2,4	—1,73	565	488	550,0	SO. SW. 1	OSO. 1. 2
—3,0	— 4,0	—3,30	524	487	504,6	OSO. 1	OSO. 1. 2
—3,3	— 4,4	—3,75	609	513	560,7	OSO. 1	O. 2
—1,8	— 4,3	—3,48	694	628	661,0	O. 2	O. S. 1
—1,8	— 2,8	—2,24	640	624	632,8	OSO. 1	NO. SO. 1
—1,0	— 2,5	—1,62	612	512	571,4	SO. 1	O. 2
+2,3	— 1,4	+0,09	664	480	584,2	SO. 1	SO. 1
+2,7	+ 0,4	+1,41	618	576	600,7	SO. 1	SO. 1
+4,8	+ 1,0	+2,56	671	501	575,1	WNW. 1	W. 1
+1,2	— 0,8	+0,34	707	611	667,0	NNW. 1	NNW. 1
—1,0	— 2,0	—1,54	764	669	733,2	NO. 2	NO. 2
—1,5	— 4,5	—3,24	790	716	760,0	NO. 2	NO. 1
—3,0	— 4,5	—3,83	812	790	800,8	NO. 2	NO. 1. 2
—1,4	— 5,2	—3,63	762	730	746,1	NO. 1. 2	NO. 1
—1,2	— 7,0	—3,85	740	681	709,8	NNO. 1	NW. 1. 2
—2,5	— 5,3	—3,83	652	565	590,0	NO. SO. 1	O. 1
—1,2	— 4,8	—2,49	610	548	582,0	O. SW. 1	WSW. 1
—0,2	— 1,3	—0,69	700	631	668,7	NW. 1	NNW. 1
—0,3	— 1,1	—0,70	666	596	645,5	NO. NW. 1	SSW. 1
—0,7	— 2,0	—1,30	673	655	665,0	SO. SW. 1	SW. 1
—0,5	— 1,9	—1,19	682	600	640,4	SW. N. 1	NO. 1
+0,7	— 4,6	—2,35	750	680	715,1	NO. 1	NO. 1. 2
—0,7	— 4,8	—3,25	766	712	738,8	NO. 1. 2	NNO. 2
—2,4	— 9,0	—5,55	805	717	766,5	NNO. 1. 2	NO. NW. 1
—4,4	— 9,8	—7,43	745	704	721,5	NW. SW. 1	SW. NW. 1
—5,3	—11,0	—8,51	739	683	710,6	NW. NO. 1	NW. 1
—4,8	—11,0	—7,48	693	658	673,9	WNW. 1	WSW. 1
—2,4	— 8,1	—4,90	715	616	661,6	NW. NO. 1	NW. 1
0,0	— 7,4	—3,66	669	607	649,5	W. 1. 2	WSW. 1
+1,8	0,0	+0,93	615	561	578,5	WNW. 1	WNW. 1. 2
+4,8	—11,0	—2,66	812	480	651,0	—	—

Witterung.

Vormittags.	Nachmittags.	Nachts.
[N]ebel. Reif. Tr.	Trüb. Nebel.	Nebel. Trüb.
[N]ebel. Reif. Tr.	Trüb. Nebel.	Nebel. Trüb.
[T]r. Nebel. Glatteis.	Trüb. Nebel.	Nebel. Trüb.
[N]ebel. Reif. Tr.	Trüb.	Trüb. Wind.
Trüb. Wind.	Heiter.	Heiter. Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb. Neblicht.
Trüb.	Vermischt.	Trüb.
Regen. Trüb.	Trüb.	Trüb.
Nebel. Regen.	Vermischt.	Tr. erster Schnee.
Schnee. Trüb.	Wind. Schnee. Tr.	Trüb. Wind.
Wind. Verm.	Wind. Trüb.	Wind. Tr. Heiter.
Wind. Schön.	Wind. Heiter.	Trüb. Wind.
Wind. Trüb.	Trüb.	Trüb. Wind.
Trüb.	Heiter.	Heiter.
Vermischt.	Trüb.	Heit. dann Nebel.
[N]ebel. Reif. Tr.	Nebel. Trüb.	Trüb.
Neblicht. Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb. Schnee.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Glatteis. Trüb.	Trüb.	Heiter. Wind.
Neblicht.		
Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter. Wind.
Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Heiter.
Heiter.	Heiter.	Heiter. Trüb.
Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb.
Schön.	Heiter.	Heiter. Trüb.
Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
[T]r. feiner Regen.	eben so.	Trüb. Wind.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitere Tage	5
Schöne Tage	2
Vermischte Tage	6
Trübe Tage	18
Tage mit Wind	8
Tage mit Sturm	0
Tage mit Regen	3
Tage mit Schnee	1
Tage mit Nebel	8
Tage mit Reif	4
Heitere Nächte	7
Schöne Nächte	0
Vermischte Nächte	4
Trübe Nächte	20
Nächte mit Wind	9
Nächte mit Sturm	0
Nächte mit Nebel	5
Nächte mit Regen	0
Nächte mit Schnee	2

Betrag des Regen- u. Schneewassers 4 1/2 Lin.

Herrschende Winde NO., O., SO.

Zahl der Beobachtungen 314.

Durchaus sehr niedriger Stand der Donau: zu Ende des Monats ist [d]er Hauptstrom noch ganz offen, auch der nördliche zum Theil. Im Durchschnitt hoher Barometerstand, die Temperatur der Jahreszeit angemessen: die Luft merklich trocken: die Winde vorzüglich aus Osten. [U]nter 314 Beobachtungen fallen 180 Winde auf den östl. Quadranten.

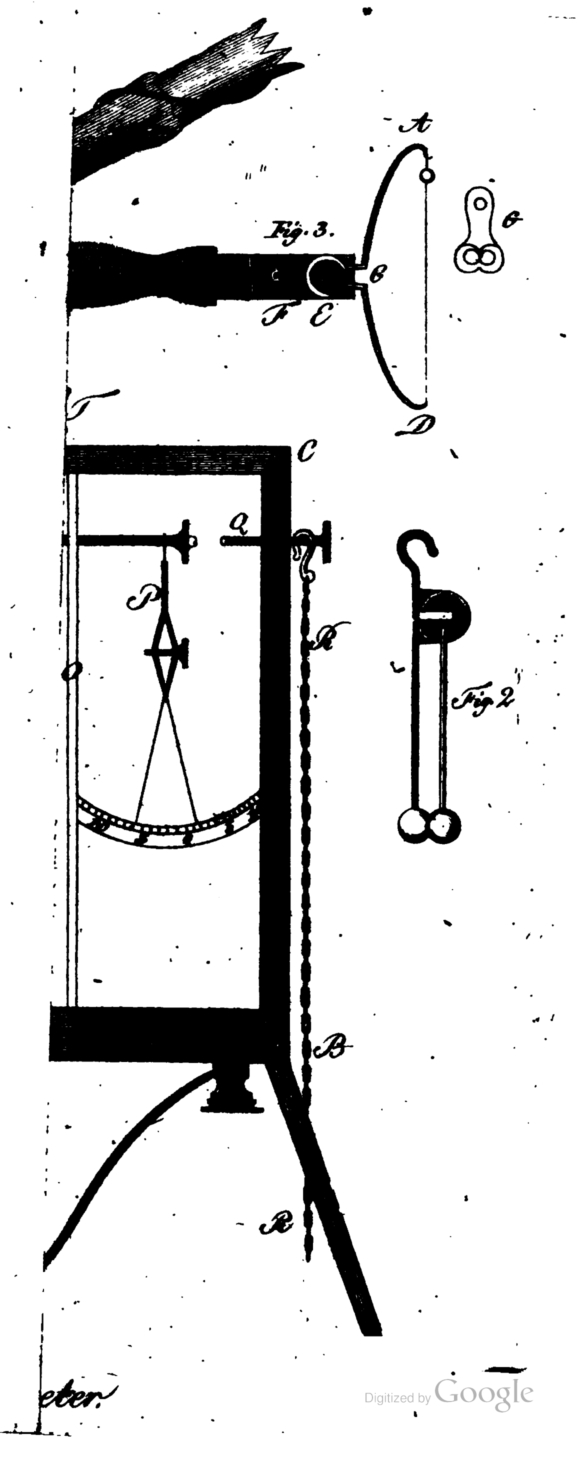


Fig. 3.
A
B
C
D
E
F
G
Q
P
O
R
Fig. 2
eter.